BAND 93 OKTOBER 1940 Postverlagsort Dresden HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
JUL 2 1941
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Chemischen Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle (Dir.: Prof. Dr. A. Koch).

Scheele, W. (Celle, Hannover), Zur Kenntnis der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd. Unter Mitwirkung von Irmgard Avisiers und Noeme Ellerbroek (mit 11 Abb.) 1

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München.

Klages, Fr. (München), Über anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen, III. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse (mit 2 Abb.) 19

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. Dr. G Scheibe).

Katheder, F. (München), Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyaninen, II. (mit 22 Abb.) 28

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Elöd, E., H. Nowotny und **H. Zahn** (Karlsruhe), Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit (mit 7 Abb.) . . 50

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bern (Schweiz).

Feitknecht, W. (Bern, Schweiz), Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle (Schluß) (mit 11 Abb.) 66

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Kauffmann, H. (Leipzig), Zur Kenntnis der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen. II. Koagulationsmessungen (mit 20 Abb.) 86

Aus dem Laboratorium der Dai-Nippon Zelluloid K. K., Osaka (Japan).

Wadano, M. (Osaka, Japan), Zur Chemie der Zelluloidbildung, VI. Über die Wirkung des Plastifizierungsmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids. Eine Betrachtung über die Konstitution des Zelluloids und das Verhalten des Molekülkomplexes im Gel (mit 8 Abb.) 103

Aus der RKTL-Forschungsstelle für Bodenbearbeitung beim Pflanzenbau-Institut Halle a. d. S.

v. Nitzsch, W. (Halle a. d. S.), Über den Bau der Hydrathülle der anorganischen Bodenkolloide (mit 3 Abb.) 110

Referate:

I. Grenzschichtforschung 115
II. Film- und Fadenforschung 116
III. Kolloidforschung 117
IV. Methoden, Apparate und Analyse 118
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 120
VI. Biochemie und Medizin 120
VII. Technische Kolloidforschung 123

Bücherbesprechungen:

Schlenk, W., Organische Chemie. 2. verbesserte Auflage 125

Holleman, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie. 21. umgearbeitete und vermehrte Auflage von Friedrich Richter 125

Brennecke, E., Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. (XLI. Bd. der Sammlung „Die chemische Analyse". Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben unter Mitwirkung vieler Fachgenossen von Prof. Wilhelm Böttger, Hannover.) 125

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann-Tübingen und Prof. Dr. Karl Myrbäck-Stockholm. Lieferung 2 . . . 125
Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. E. Bamann-Tübingen und Prof. Dr. K. Myrbäk-Stockholm. Lieferung 3 126
Pohl, R. W., Einführung in die Elektrizitätslehre . . 126
Valentiner, S., Physikalische Grundlagen der Meßtechnik in der Wärmewirtschaft 126
Lange, B., Die Photoelemente und ihre Anwendung. 1. Teil: Entwicklung und physikalische Eigenschaften. 2. verbesserte Auflage 126
Fischer, J., Triäthanolamin und andere Äthanolamine, ihre Eigenschaften und vielseitige Verwendung. 2. stark erweiterte Auflage 127
Kadmer, E. H., Schmierstoffe und Maschinenschmierung 127

Patent-Teil

Funk, W. (Meißen), Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Keramik. I. Feuerfeste Isoliersteine. (Ein Überblick über im Jahre 1939 bekannt gewordene Patente) 127

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Angelescu, E., und A. Woinarosky, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide. IV. Leitfähigkeit von Na-Oleatlösungen usw.
v. Ardenne, M., Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie.
Brieghel-Müller, A., Über Filtrationsuntersuchungen I.
Manegold, E., S. Komagata und E. Albrecht, Über Kapillarsysteme $XIX/_{11}$. Die Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme. (Theoretischer Teil).
Niklas, H., und C. Genninger, Oxydationslösungen von Humussäuren und verwandten Stoffen.
Ruska, H., und M. Kretschmer, Übermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern.
Schmidt, W. J., Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. I. Teil.
Seck, W., und G. Fischer, Zur Kenntnis der Stärkegallerten.
Wachholtz, F., und A. Franceson, Dielektrische Messungen usw., Nachtrag.
Wachholtz, F., und W. K. Asbeck, Neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität usw.
Wadano, M., Zur Chemie der Zelluloidbildung, VII. Über die Löslichkeit der Nitrozellulose. Ein Beispiel über den Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen.
Wicke, E., Untersuchungen über Ad- und Desorptionsvorgänge in körnigen, durchströmten Adsorberschichten. Zusammenfassende Darstellung und theoretische Auswertung.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Küntzel, A., u. Doehner, Über die Herstellung von Fasern aus Kasein.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme II.
Samec, M., Neuere Ergebnisse d. Stärkeforschung IV.
Kruyt, H. R., und Vogel, Über das Goldsol. I. Instabilitätserscheinungen im Goldsol.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

93. Band Oktober 1940 Heft 1

Aus dem Chemischen Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle (Direktor: Prof. Dr. A. Koch).

Zur Kenntnis der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd.

Von Walter Scheele (Celle, Hannover).

Unter Mitwirkung von Irmgard Avisiers und Noeme Ellerbroek.

(Eingegangen am 15. August 1940)

I. Einleitung.

Mit der Entwicklung der Kunststoffindustrie hat auch das wissenschaftliche Interesse an den Eukolloiden (oder makromolekularen Verbindungen im Sinne Staudingers) ständig zugenommen. Es ist dem Kolloidchemiker seit langem bekannt, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser hochmolekularen Körper maßgeblich auch von der Größe und der Gestalt ihrer Moleküle abhängen. Aus diesem Grunde spielen die Bestimmung der durchschnittlichen Molekülgröße sowie die Erforschung der morphologischen Beschaffenheit der Moleküle auch bei Eukolloiden eine bedeutende Rolle.

Faßt man die chemische Konstitution der Eukolloide ins Auge, so kann man bei ihnen hauptsächlich zwei Arten von Molekülen unterscheiden, nämlich die Kettenmoleküle, bei denen die Polykondensation bzw. die Polymerisation in einer Richtung erfolgt, und die korpuskularen Moleküle, bei denen das Anwachsen zu dem hochmolekularen Körper dreidimensional geschieht. Während nun im letzten Falle die Moleküle sich auch in Lösung wegen der dreidimensionalen Verknüpfung ihrer Grundbausteine wie Moleküle von korpuskularer Gestalt verhalten werden, kann ein Kettenmolekül wegen der freien Drehbarkeit der Kohlenstoffvalenzen prinzipiell vielerlei Formen annehmen. Im Idealfall sollte ein Kettenmolekül völlig gestreckt sein können und sich dann wie ein Fadenmolekül verhalten. Aber man möchte der Ansicht sein, daß es ebenso wenig in Lösung ein völlig gestrecktes Kettenmolekül geben wird wie ein ideales Kugelmolekül.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Kunstharze war es erforderlich, die physikalisch-chemische Beschaffenheit der sich aus Anilin und Formaldehyd bildenden Harze näher kennenzulernen. Insonderheit interessierte die Molekülform dieser Harze. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurden umfangreiche Viskositätsmessungen an den Lösungen dieser Kunstharze ausgeführt. Die vorliegende Abhandlung bringt die erhaltenen Ergebnisse.

Die Anilin-Formaldehyd-Harze haben nicht eine so große technische Bedeutung erlangt wie die Phenoplaste oder die Harnstoff-Formaldehyd-Harze, und zwar wohl deswegen nicht, weil sie keine eigentlich härtbaren Harze sind. Sie sind infolgedessen auch nicht einer so vielseitigen Anwendung fähig wie etwa die Phenoplaste, zumal auch ihre Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur beschränkt ist. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die Anilin-Formaldehyd-Harze nicht so eingehend untersucht wurden wie beispielsweise die Phenoplaste, denen sie aber in mancherlei Hinsicht zweifelsohne ähneln.

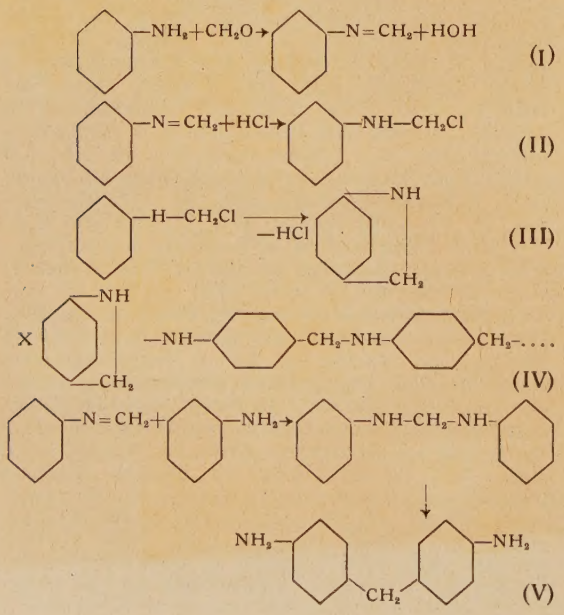
II. Die Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd.

Da man in der Literatur verhältnismäßig selten Arbeiten über die Anilin-Formaldehyd-Harze findet, sei zunächst einiges Prinzipielle über ihre Bildung referiert[1]).

[1]) In der Literatur über die Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd kann man zwei Arbeitsrichtungen unterscheiden. Die eine von ihnen beschäftigt sich mit der Darstellung monomolekularer Reaktionsprodukte aus Formaldehyd und Anilin oder seinen Derivaten. Dazu vgl. u. a.: E. C. Wagner, Condensations of Aromatic Amines with Formaldehyde in Media Containing Acid, III., J. Amer. chem. Soc. **1935** II, 1296; J. K. Simons, Condensations of Aromatic Amines with Formaldehyde in Media Containing Acid, IV., J. Amer. chem. Soc. **59**, 518—523 (1937); E. C. Wagner und Abner Eisner, Condensations of Aromatic Amines usw., V., J. Amer. chem. Soc. **59**, 879—883 (1937); W. S. Young und E. C. Wagner, Condensations of Aromatic Amines usw., VII., J. Amer. chem. Soc. **59**, 854—855 (1937); ferner: DRP. 107718, Kl. 12, 1898; DRP. 121506, Kl. 12p, 1900; DRP. 96762, 96851, 95600, 95184, Kl. 12, 1894. Die andere Arbeitsrichtung berücksichtigt mehr die Bildung von Harzen bei der in Frage stehenden Reaktion. Eine ausgezeichnete Untersuchung ist hier vor allem zu nennen: K. Frey, Kondensationsreaktionen von Anilin und Formaldehyd und deren Bedeutung zur Herstellung plastischer Massen, Helv. chim. Acta **18**, 491 (1935). Im übrigen existieren hierüber viele Patente: DRP. 539352, Kl. 22h, 1931; DRP. 561157, Kl. 12q, 1932; DRP. 562518, Kl. 12q, 1931; DRP. 496981, Kl. 12q, 1930; DRP. 487654, Kl. 12q, 1929; DRP. 565634, Kl. 39b, 1932; DRP. 562440, Kl. 39b, 1932; DRP. 602684, Kl. 12q, 1934.

Bekanntlich reagiert Anilin — wie alle primären Amine — leicht mit Formaldehyd. Unter Austritt von Wasser bildet sich ein Azomethin, das Anhydroformaldehydanilin oder Methylenanilin, eine farblose, kristalline Substanz (I).

Anders verläuft die Reaktion, wenn man Anilin und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure aufeinander einwirken läßt. Ist so viel Salzsäure zugegen, daß das Anilin als Anilinchlorhydrat vorliegt, so bildet sich bei Zugabe von Formaldehyd in der Hitze eine dunkelrot gefärbte Lösung, aus der nach Neutralisation mit Natriumkarbonat eine bröckelige, gelbe Masse erhalten werden kann. Führt man die nämliche Reaktion in Gegenwart nur sehr geringer Mengen Salzsäure durch, so bekommt man dickflüssige Öle, die in der Kälte zu bernsteingelben Harzen erstarren. Diese Reaktionen sind auf weitere Umsetzungen des primär gebildeten Anhydroformaldehydanilins zurückzuführen. In Gegenwart nur geringer Mengen Salzsäure nämlich geht Anhydroformaldehydanilin in den p-Aminoanhydrobenzylalkohol (III) über, der nur als Polymerisat erhalten wird. Es wird angenommen, daß die Bildung von (III) über das Exochlormethylanilin (II) erfolgt, das durch Addition von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung —N=C— im Azomethin gebildet werden kann. Durch intramolekulare Abspaltung von Chlorwasserstoff entsteht darauf aus (II) der polymere p-Aminoanhydrobenzylalkohol. Seine Konstitution wird durch das bei einer Reduktion sich bildende p-Toluidin bewiesen.



Man muß daher folgern, daß die Anilin-Formaldehyd-Harze im wesentlichen polymerer p-Aminoanhydrobenzylalkohol sind. Sie sollten demnach aus Kettenmolekülen bestehen, die Phenylengruppen enthalten, welche durch die Atomgruppierungen —NH—CH_2— miteinander verbunden werden (IV)[2]).

Werden Anilin und Formaldehyd im Molverhältnis MV = 1:1 zur Reaktion gebracht, so ist offenbar der polymere p-Aminoanhydrobenzylalkohol das alleinige Reaktionsprodukt. Die Beschaffenheit der Harze ändert sich nun, wenn das Molverhältnis den Betrag 1:1 überschreitet, Anilin also im Überschuß im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die Harze werden nämlich um so niedermolekularer, je größer die Menge an Anilin wird. Von besonderem Interesse ist der Fall, daß das Molverhältnis 1:0,5 wird. Dann nämlich sollte das durch Addition von einem Mol Anilin an die Doppelbindung des Anhydroformaldehydanilins sich bildende Diaminodiphenylmethan (V) das alleinige Reaktionsprodukt sein. Es dürfte keiner Polymerisation mehr fähig sein. Jedoch entstehen auch in diesem Falle Harze und selbst bei einem Molverhältnis von 1:0,25 werden nach unseren eigenen Beobachtungen noch Polymerisate erhalten. Wir gewannen allerdings den Eindruck, daß aus dem Reaktionsgemisch um so mehr Anilin nach der Polymerisation zurückgewonnen werden kann, je größer der Überschuß an Anilin ist.

Wir möchten daher der Ansicht sein, daß der Reaktionsverlauf, der zu den Anilin-Formaldehydharzen führt, noch komplizierter ist, als es nach diesen Schilderungen der Fall sein mag. Z. B. ist die Wirkung der Salzsäure unseres Erachtens nicht einfach eine katalytische. Das ergibt sich — wie schon betont wurde — auch daraus, daß keinerlei Verharzung beobachtet wird, wenn äquimolekulare Mengen Salzsäure zugegen sind. Nach qualitativen und lediglich orientierenden Versuchen glauben wir annehmen zu sollen, daß interessante Leitfähigkeitsänderungen während der Bildung dieser Harze zu beobachten sind. Wir werden diesen Dingen nachgehen und werden im übrigen Gelegenheit nehmen, den Ablauf der verschiedenen Reaktionen zwischen Anilin und Formaldehyd auch quantita-

[2]) In dem Abschnitt: H. Stäger, Kunststoffe auf der Grundlage von Phenolen und Derivaten in „Chemie und Technologie der Kunststoffe“ von R. Houwink (Leipzig 1939) werden — wenn wir H. Stäger recht verstehen — die Anilinharze als polymeres Anhydroformaldehydanilin formuliert. Diese Auffassung ist u. E. nicht mit den Angaben von K. Frey (Fußnote 1) in Einklang.

tiv genauer zu untersuchen. Vorerst mußten wir uns mit qualitativen Feststellungen begnügen, weil eben die Erforschung der Gestalt der Moleküle von Anilin-Formaldehyd-Harzen im Vordergrunde des Interesses stand.

III. Viskosität und Gestalt der Moleküle von Eukolloiden.

Über die Gestalt von Molekülen hochmolekularer Verbindungen kann man u. a. durch Viskositätsmessungen Aufschluß erhalten. Hierüber seien in diesem Abschnitt lediglich einige grundsätzliche Ausführungen gemacht.

Die Lösungen von Eukolloiden mit Kettenmolekülen zeigen meist andere Viskositätsverhältnisse als Lösungen eukolloider Verbindungen mit Molekülen von dreidimensionalem Bau. Die Zusammenhänge sind äußerst verwickelt, u. a. weil die Zähigkeit einer Lösung nicht nur durch die Konzentration und die Gestalt der gelösten Moleküle sowie durch die Temperatur bestimmt wird, sondern auch durch die Wechselwirkungen zwischen Dispersionsmittel und dispersem Anteil, und durch die Kräfte, welche die gelösten Moleküle besonders bei höherer Konzentration aufeinander ausüben. Infolgedessen sind auch die Viskositätsbefunde bei verdünnten Lösungen noch am eindeutigsten; die Unterschiede zwischen Lösungen von Kettenmolekülen, die sich wie Fadenmoleküle verhalten, und Lösungen mit Molekülen von korpuskularer Gestalt treten hier am klarsten hervor.

Für die Viskosität von Lösungen mit Teilchen von idealer Kugelgestalt hat Einstein seine bekannte Beziehung abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen Viskosität und Konzentration beschreiben soll. In einer geringfügigen Abänderung lautet seine Gleichung:

$$\eta = \eta_0 \times \left(1 + 2{,}5 \frac{N \cdot v}{V}\right). \qquad (1)$$

In (1) ist η die Viskosität der Lösung und η_0 diejenige des Lösungsmittels. N bedeutet die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Teilchen bzw. Moleküle, von denen ein jedes das Volumen v hat. V ist das Volumen der Lösung. Der Ausdruck $N \cdot v/V$ ist daher die Volumenkonzentration c_v. Daher hat man:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5 . c_v) \text{ oder } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_S = 2{,}5 . c_v. \qquad (2)$$

$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$ wird als relative Viskosität bezeichnet, η_S ist die spezifische Viskosität. Die Beziehung (1) hat als Voraussetzung,

1. daß die gelösten Teilchen oder Moleküle ideal kugelförmig und weit größer als die Moleküle des Lösungsmittels sind,
2. daß die Lösungen so stark verdünnt sind, daß die gelösten Moleküle sich gegenseitig nicht behindern und
3. daß keinerlei Wechselwirkungen zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase auftreten.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist die Viskosität der Lösung nur eine Funktion der Volumenkonzentration c_v; die Zähigkeit ist also unabhängig von der stofflichen Beschaffenheit der gelösten Substanz und auch gänzlich unabhängig von der Größe der Moleküle, was bedeutet, daß in diesem Falle das Molekulargewicht der gelösten Verbindungen keine Rolle spielt.

Nun lassen die Bedingungen, an die die Gültigkeit der Gleichung (1) geknüpft ist, bereits erkennen, daß das Einstein'sche Gesetz einen idealisierten Grenzfall darstellt, der nur in seltenen Fällen wird experimentell realisiert werden können. Die Beziehung (1) wird daher auch im allgemeinen bei Eukolloiden nicht exakt erfüllt sein.

Daher hat Bredée[3]) ein weiteres Zusatzglied in das Einstein'sche Gesetz eingeführt. Er schreibt für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_S = 2{,}5 \cdot c_v . V_0 \text{ oder } \frac{\eta_S}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0. \qquad (3)$$

Die Größe V_0 soll die jeweiligen Abweichungen zum Ausdruck bringen, welche die Lösungen vom Einstein'schen Gesetz zeigen; und man kann annehmen, daß bei stark verdünnten Lösungen in V_0 vorwiegend die Abweichungen ausgedrückt werden, welche die Moleküle von der Kugelgestalt zeigen. Aus diesem Grunde wohl hat Bredée seine Größe V_0 auch als Voluminosität bezeichnet.

Im Idealfalle also — wenn alle Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichung (1) erfüllt sind — erhält V_0 den Wert 1. Nun ist aber in Lösungen hochmolekularer Verbindungen — wie schon angedeutet — im allgemeinen das Gesetz von Einstein nicht exakt erfüllt. Infolgedessen wird V_0 auch durchweg größer als 1 gefunden. Sind nun die Werte für V_0 wenig größer als 1, liegen sie z. B. zwischen 3 und 5, so darf man nach

[3]) H. L. Bredée, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933). Der Gedankengang von Bredée ist vorzüglich wiedergegeben in: R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstha zen (Leipzig 1934), 190 ff.

Houwink[4]) die Moleküle noch als praktisch (wohlgemerkt: praktisch!) kugelförmig betrachten. Es liegen dann also korpuskulare Moleküle vor. Derartige Verhältnisse fand Houwink[4]) bei den Phenoplasten und einer Reihe anderer synthetischer und natürlicher Harze vor. Mit wachsendem V_0 sind aber immer deutlicher werdende Deformationen der Kugelgestalt anzunehmen, bis endlich bei Eukolloiden mit sehr großen Werten für V_0 Moleküle vorliegen, deren Gestalt von der korpuskularen in Richtung der eines Fadenmoleküls abweicht.

Wo. Ostwald[5]) hat vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß bei kolloiden Lösungen ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Viskosität vorhanden ist. Nachdem Wo. Ostwald die Aufmerksamkeit auf diesen Umstand gelenkt hatte, sind seine Schlüsse von einer Reihe anderer Forscher bestätigt worden. H. Staudinger hat dann gefunden[6]), daß vornehmlich diejenigen Eukolloide, die ihrer chemischen Konstitution nach Kettenmoleküle sind, einen quantitativen Zusammenhang zwischen Molgewicht und Viskosität zeigen; und er folgert daher, daß bei solchen Eukolloiden die kettenförmigen Moleküle in Lösung völlig ausgestreckt vorliegen, daß also die linearen Moleküle sich wie Fadenmoleküle verhalten. Die Bestimmung des Molgewichtes eines Eukolloids kann daher auch prinzipiell mit Hilfe von Viskositätsmessungen vorgenommen werden, wenn das hochmolekulare Produkt aus Kettenmolekülen besteht und diese sich in Lösung wie Fadenmoleküle verhalten. Die Folgerungen, die H. Staudinger aus seinen Viskositätsmessungen an Hochpolymeren zieht, werden indessen neuerdings erheblich kritisiert[7]).

Die Staudinger'sche Beziehung zwischen Molgewicht und Viskosität lautet in ihrer einfachsten Form:

$$\eta_s = K_m \cdot M \cdot c. \qquad (4)$$

Die Gleichung (4) unterscheidet sich nur dadurch von (1), daß in ihr das Molekulargewicht M auftritt. Das also bedeutet — um es nochmals hervorzuheben —, daß bei Lösungen mit ausgestreckten Kettenmolekülen die Viskosität nicht allein eine Funktion der Konzentration ist, wie es bei Kugelmolekülen der Fall sein soll, sondern daß die Länge der Fadenmoleküle und daher ihr Molekulargewicht maßgeblich die Viskosität mitbestimmt. Innerhalb einer polymerhomologen Reihe haben daher einzelne Fraktionen verschiedenen Polymerisationsgrades ihre eigene η—c-Funktion.

Die Anwendung der im vorstehenden Absatz kurz auseinandergesetzten Gedankengänge zur Deutung der Viskositätsbefunde an einem hochmolekularen Körper hat als Voraussetzung, daß die Viskosität eine lineare Funktion der Konzentration ist und daß $\log \frac{1}{\eta}$ proportional $1/T$ gefunden wird.

IV. Experimentelles.

1. Die Darstellung der Anilin-Formaldehyd-Harze.

Die untersuchten Anilin-Formaldehyd-Harze wurden auf verschiedene Weise dargestellt:

a) Bei einer Reihe von Harzen wurde eine gemessene Menge Formaldehydlösung bekannten Gehaltes tropfenweise zu einer gewogenen Menge siedenden Anilins gegeben, das vorher mit einigen Kubikzentimetern starker Salzsäure versetzt worden war. Nachdem sämtlicher Formaldehyd zugeflossen war, wurde das überschüssige Anilin durch eine Wasserdampfdestillation entfernt. Darauf wurde das Harz nach Abdekantieren der wässerigen Schicht entweder einer Vakuumdestillation oder einer Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen, um flüchtige, niedermolekulare Verunreinigungen zu beseitigen (Wasser, Formaldehyd, noch vorhandenes Anilin u. dgl.). Die bei der Destillation einzuhaltende Temperatur mußte sich etwas nach dem Erweichungsintervall des betreffenden Harzes richten; deswegen war es schwierig, bei allen Harzen die nämlichen Versuchsbedingungen bei der Herstellung zu realisieren. Die fertigen Harze wurden in dem Reaktionskolben vorsichtig geschmolzen und dann in kleine Blechgefäße gegossen, in denen sie zu klaren, gelb bis rot gefärbten Harzen erstarrten.

b) In anderen Fällen der Gewinnung von Anilin-Formaldehyd-Harzen wurde statt mit Formaldehydlösung, die immer gewisse Mengen an Methylalkohol und Ameisensäure enthält, mit Paraform gearbeitet. Anilin und Paraform wurden in dem jeweils erforderlichen Mengenverhältnis zusammen bis zur beginnenden Reaktion erhitzt. Sobald die Reaktion einsetzte, kam die homogene Flüssigkeit in lebhaftes Sieden, so daß

[4]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 197ff.

[5]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie 2. Aufl. (Dresden 1911), 217 usw.

[6]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Zellulose (Berlin 1932).

[7]) Z. B. von Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **90**, 370 bis 375 (1940); dort findet man auch weitere Literaturangaben über die Diskussion auf diesem Gebiete.

die Wärmezufuhr solange unterbrochen werden mußte, bis die Hauptreaktion beendet war. Nach dem Erkalten erstarrte alles zu einem Kristallbrei von Anhydroformaldehydanilin. Hierauf wurde mit einigen Kubikzentimetern starker Salzsäure versetzt und im Thermostaten bei genau kontrollierbarer und konstanter Temperatur einige Stunden polymerisiert. Es bildeten sich dickflüssige Öle, die zwecks Reinigung wiederum einer Vakuumdestillation unterworfen wurden, die zum Ziele hatte, überschüssiges Anilin und das Reaktionswasser zu entfernen.

c) Man kann bei der Herstellung ganz reiner Harze und Harzlösungen auch von Anhydroformaldehydanilin selbst ausgehen, erhält dann allerdings immer nur Harze vom Molverhältnis $MV = 1 : 1$. Anhydroformaldehydanilin kann man zweckmäßig durch Einwirkung von Paraform auf eine siedende Lösung von Anilin in Amylazetat gewinnen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Anhydroformaldehydanilin in farblosen Nadeln aus. Man kristallisiert aus Amylalkohol oder Amylazetat um, filtriert von der Mutterlauge und wäscht die Kristalle mit Äther und Azeton. Das fertige und ganz trockene Produkt versetzt man wiederum mit einigen Kubikzentimetern starker Salzsäure und erhitzt es darauf langsam auf eine Temperatur, die wenig über seinem Schmelzpunkt liegt, etwa auf 140°. Zu hohes Erhitzen ist zu vermeiden, da offensichtlich dann eine langsame Zersetzung eintritt, wobei man den Geruch nach Isonitril wahrnimmt. Das geschmolzene Produkt verharzt nun binnen kurzer Zeit. Hat sich eine homogene, tief gelb gefärbte Harzschmelze gebildet, so steigert man die Temperatur noch einige Zeit auf 160—180°. Nach dem Erkalten erhält man ein festes, klares, gelb gefärbtes Harz.

Es wurde gefunden, daß Anhydroformaldehydanilin sich in der Hitze in Kresol löst und daß dieses Lösungsmittel als Katalysator wirkt und eine Polymerisation des Anhydroformaldehydanilins hervorruft. Dieses Ergebnis ist sehr wesentlich, weil man auf diese Weise zu Harzlösungen gelangt, die sicherlich keinerlei niedermolekulare Verunreinigungen mehr enthalten und die daher zur Ermittlung des Molekulargewichtes der Polymerisationsprodukte des Anhydroformaldehydanilins nach der Methode der Siedepunktserhöhung geeignet sind. Derartige Molgewichtsbestimmungen wurden von uns in Angriff genommen[8]).

Unter den vielen, im Zuge der Untersuchung hergestellten Harzen werden in den folgenden Abschnitten die nachstehenden eingehender zu diskutieren sein:

Anilin-Formaldehyd-Harz 4. Es wurde nach dem unter b) beschriebenen Verfahren dargestellt. Das Molverhältnis *MV* betrug 1:1. Die Verharzung wurde bei 150° im Thermostaten vorgenommen. Die Temperatur bei der Vakuumdestillation betrug ebenfalls 150°. Das Harz war ein festes, sprödes Produkt von gelber Farbe.

Anilin-Formaldehyd-Harz 7. Seine Darstellung erfolgte ebenfalls nach den unter b) gemachten Angaben. Das Molverhältnis *MV* betrug wiederum 1:1. Die Verharzung wurde jedoch bei 180° durchgeführt und bei eben dieser Temperatur wurde auch im Vakuum destilliert. Das fertige Harz war ebenfalls ein fester, spröder Körper von bernsteingelber Farbe.

Anilin-Formaldehyd-Harz I. Dieses Harz wurde nach der unter a) angeführten Methode dargestellt. Das Molverhältnis war ebenfalls 1:1. Die Destillation des Harzes zwecks seiner Reinigung wurde indessen bei gewöhnlichem Druck ausgeführt. Dabei mußte die Temperatur vorübergehend bis nahe an 200° gesteigert werden. Das Harz war hart und von roter Farbe. Mit Kresol ging es nur sehr langsam in Lösung und war zweifelsohne von höherem Polymerisationsgrad als die Harze 4 und 7.

Anilin-Formaldehyd-Harz 3 Stunden z. S. Hierbei handelte es sich um die Lösung einer genau gewogenen Menge von Anhydroformaldehydanilin, das nach den unter c) gemachten Angaben hergestellt worden war, in Kresol. Die Polymerisation wurde durch dreistündiges Erhitzen der kresolischen Lösung zum Sieden bewirkt. Die erhaltene Lösung wurde mit Kresol zu einem bekannten Volumen aufgefüllt und für die Viskositätsmessungen direkt verwendet.

Anilin-Formaldehyd-Harz 7 Stunden z. S. Auch bei diesem Harz handelte es sich um die Lösung einer bestimmten Menge Anhydroformaldehydanilin in Kresol. Doch wurde in diesem Falle die Verharzung durch siebenstündiges Erhitzen der Lösung zum Sieden hervorgerufen. Die Lösung wurde ebenfalls nach dem Auffüllen zu einem bekannten Volumen mit Kresol gleich für die Viskositätsmessungen gebraucht.

Ferner wurde eine Reihe von Harzen wechselnden Molverhältnisses nach dem unter a) genannten Verfahren hergestellt. Sie sollen nicht

[8]) Von W. S. Young und E. C. Wagner (J. Amer. chem. Soc. **59**, 854—855, 1937) wurde gefunden, daß einige Basen des Anhydro-p-alkylaminobenzylalkohols auch in geschmolzenem Kampfer polymerisieren. Molekulargewichte zwischen 1350 und 2070 wurden für die Polymerisate gemessen.

alle aufgezählt werden. Im Abschnitt VI werden sie eingehender diskutiert.

2. Die Ausführung der Viskositätsmessungen.

Die Viskositätsmessungen wurden mit dem Kugelfallviskosimeter von Höppler vorgenommen. Die Zähigkeit der Lösungen berechnet man nach der Formel

$$\eta = F \cdot (S_K - S_L) \cdot K. \qquad (5)$$

In (5) ist F die Kugelfallzeit in Sekunden, S_K das spezifische Gewicht der Kugel und S_L dasjenige der Lösung. K ist eine für die jeweils verwendete Kugel charakteristische Konstante. Man errechnet mit Hilfe von (5) die Viskosität direkt in Centipoise.

Für einen jeden Meßpunkt wurde die Kugelfallzeit viermal ermittelt. Aus den erhaltenen Werten wurde das Mittel gebildet und der Berechnung der Viskosität zugrunde gelegt. Das Viskosimeter war mit einem Ultrathermostaten von Höppler gekoppelt, so daß für eine Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}1^0$ im Viskosimeter Sorge getragen war. Die Heizflüssigkeit war entweder Wasser oder Glykol. Die Dichte der zu untersuchenden Lösung wurde gleichzeitig für jede Temperatur mit dem Aräometer auf drei Dezimalen gemessen.

Die Viskosität der Lösungen unserer Anilin-Formaldehyd-Harze wurde in einem relativ großen Konzentrationsbereich und über ein breites Temperaturintervall ermittelt. Die Messungen wurden in der Mehrzahl der Fälle mit Kresol als Lösungsmittel ausgeführt. Das verwendete Kresol war Cresolum crudum der Firma E. Merck. Es wurde vor seiner Verwendung einer Vakuumdestillation unterworfen und im übrigen vor Einwirkung von Luft und Licht möglichst geschützt. Die Viskosität einer jeden Kresolfraktion wurde vor Gebrauch für sich über den erforderlichen Temperaturbereich gemessen. Es wurde nämlich festgestellt, daß die einzelnen Kresole geringe Abweichungen in den Viskositäten voneinander zeigen, vielleicht deswegen, weil bei der Vakuumdestillation mit aufgesetzter Kolonne eine geringe Fraktionierung der drei Isomeren eingetreten war oder noch Beimengungen entfernt wurden. Bei einer sehr großen Anzahl orientierender Versuche wurde aber auch Anilin als Lösungsmittel verwendet. Es wird behauptet[9]), daß Anilin einen Abbau der Harze hervorruft. Wir gewannen den Eindruck, als ob das nicht der Fall ist. Doch haben wir unsere diesbezügliche Ansicht nicht bewiesen. Wenn jedoch ein Abbau eintritt, so möchten wir annehmen, daß er nur langsam fortschreitet. Eine grundsätzliche Fälschung unserer Viskositätsmessungen in Anilin (vgl. Abschnitt VI) halten wir für ausgeschlossen.

Zum Vergleich wurden auch die Viskositätsverhältnisse bei einigen Phenoplasten untersucht. Es waren das Novolacke, die durch Einwirkung von Paraform auf siedende Karbolsäure gewonnen waren. Sie wurden zur Reinigung einer Vakuumdestillation unterworfen, wiesen aber selbst nach längerem Destillieren noch schwachen Geruch nach Phenol auf. Außerdem wurde noch ein technisches Harz, nämlich ein Alresen der Firma Dr. K. Albert G. m. b. H., Amöneburg/Wiesbaden[10]), geprüft. Sämtliche Phenolharze wurden im Amylalkohol gemessen.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die Viskositäts-Konzentrationsfunktion.

Für die Auswertung der Viskositätsbefunde an den Lösungen von Eukolloiden ist der Verlauf der Viskositäts-Konzentrationsfunktionen von Bedeutung. Ferner muß der Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur ein normaler sein. Zunächst sollen die Beziehungen zwischen Viskosität und Konzentration bei den untersuchten Harzlösungen besprochen werden.

Die Fig. 1—5 zeigen die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Konzentration bei einigen der von uns untersuchten Anilin-Formaldehyd-Harze und Novolacke. Auf der Ordinate ist die Viskosität in Centipoise angegeben, auf der Abszisse findet man die Konzentration in Prozenten. Die Maßstäbe der Zeichnungen sind in allen Fällen einander gleich. Man erkennt, daß bei den Anilin-Formaldehyd-Harzen 7 und 7 Stdn. z. S. sowie bei dem Novolack 2 und dem Alresen ein linearer Anstieg der Viskosität bis zu 10proz. Lösungen stattfindet. Die gleichen Verhältnisse fanden wir auch bei den Anilinharzen 4 und 3 Stdn. z. S., während bei den Novolacken 1 und 3 die Viskositäten besonders bei tieferen Temperaturen ein wenig überproportional mit der Konzentration zunahmen.

Völlig anders sind die Verhältnisse bei dem roten Anilinharz I. Bei ihm ist die Viskosität nur bis zu 4proz. Lösungen der Konzentration proportional. Es wurde bereits erwähnt (vgl. Abschnitt IV, 1), daß man schon bei der Darstellung

[9]) K. Frey, loc. cit. (Fußnote 1).

[10]) Wir danken der genannten Firma für die Überlassung einiger Kunstharze verbindlichst.

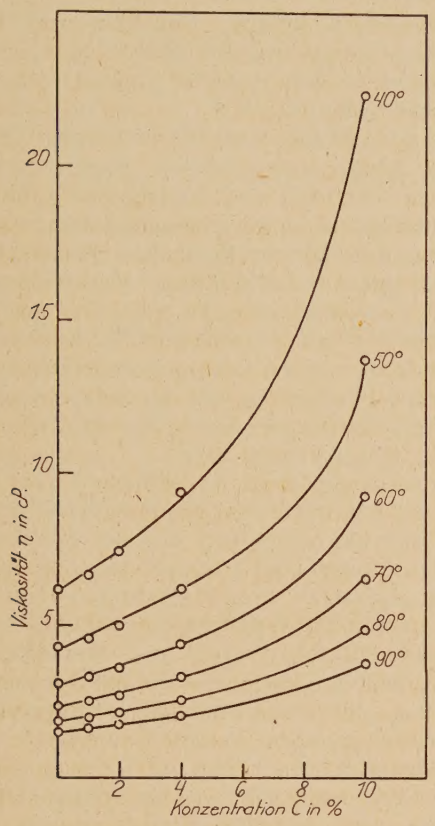


Fig. 1. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Anilin-Formaldehyd-Harz I in Kresol.

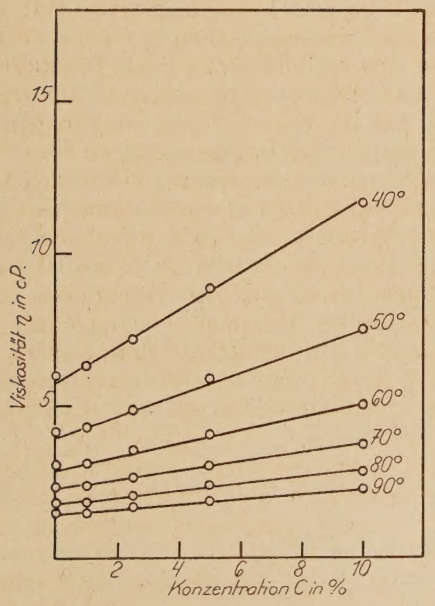


Fig. 2. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Anilin-Formaldehyd-Harz 7 in Kresol.

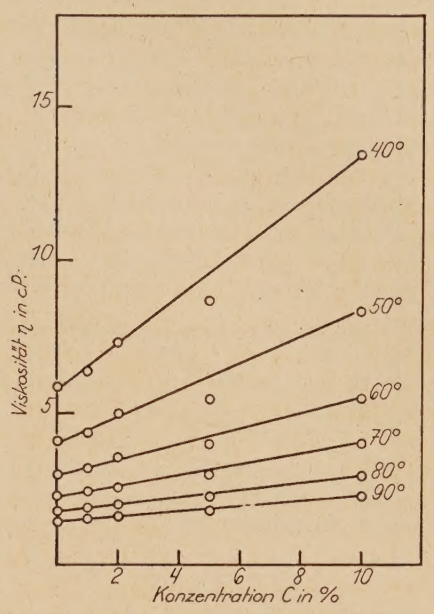


Fig. 3. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Anilin-Formaldehyd-Harz 7 Stdn. z. S. in Kresol.

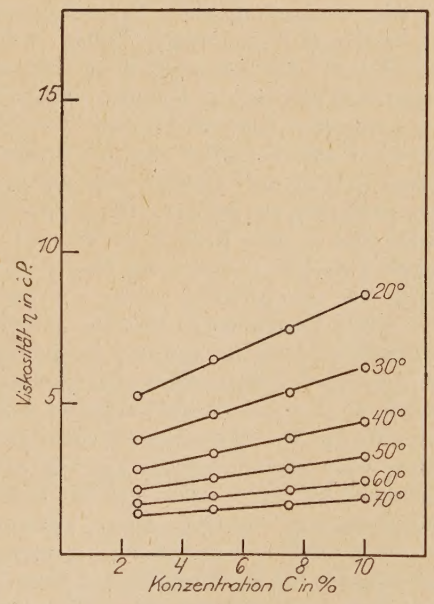


Fig. 4. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Novolack 2 in Amylalkohol.

dieses Harzes auf einen besonders hohen Polymerisationsgrad des Anhydroformaldehydanilins schließen mußte. Wir möchten daher meinen, daß das überproportionale Anwachsen der Zähigkeit mit der Konzentration im Bereich oberhalb der 4proz. Lösungen offensichtlich damit in Zusammenhang gebracht werden muß, daß im Anilin-

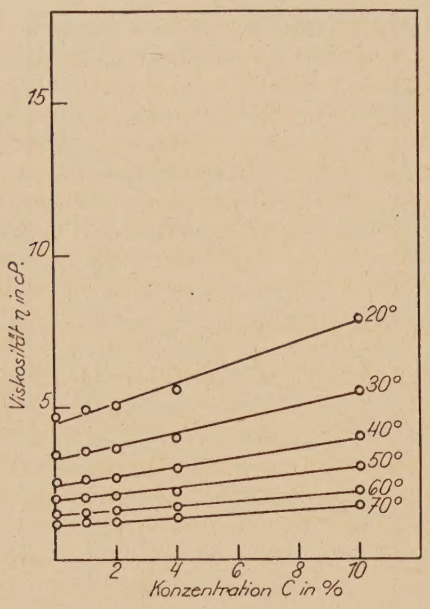


Fig. 5. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Alresen in Amylalkohol.

harz I das durchschnittliche Molekulargewicht größer gewesen ist als in anderen Fällen. Infolgedessen treten bei den Lösungen dieses Harzes — im Vergleich zu den übrigen Harzen — auch schon bei weit geringeren Konzentrationen Abweichungen von der Proportionalität zwischen Viskosität und Konzentration auf. Obwohl aber das Anilinharz I zweifelsohne von höherem Polymerisationsgrad war, sind in dem Bereich der linearen Abhängigkeit zwischen η und c die Werte für die Viskosität von der gleichen Größe wie bei den anderen Anilin-Formaldehyd-Harzen, welche die Proportionalität zwischen η und c bis hinauf zu 10proz. Lösungen zeigen. Diese Feststellung ist wesentlich, da sie schon darauf hindeutet, daß die Polymerisate des Anhydroformaldehydanilins sich in Lösung wahrscheinlich nicht wie Fadenmoleküle verhalten werden, sondern eher wie Moleküle von korpuskularer Gestalt. Diese Vermutung wird noch bestärkt beim Vergleich der gemessenen Viskositätswerte für die Anilinharze 3 Stdn. z. S. und 7 Stdn. z. S. Obgleich man nämlich auch in diesem Falle annehmen muß, daß die beiden Harze sich durch ihr durchschnittliches Molgewicht unterscheiden, weil in dem einen Falle 3 Stunden und im anderen 7 Stunden polymerisiert wurde, bestehen keine großen Unterschiede zwischen den gemessenen Viskositäten bei beiden Harzen (vgl. die Tabellen IV und V). Die Anilin-Formaldehyd-Harze 4 und 7 (vgl. die Tabellen II und III) waren in ihrer Beschaffenheit einander außerordentlich ähnlich. Ihre Viskositäts-Konzentrationskurven wurden daher auch bei den verschiedenen Temperaturen praktisch übereinstimmend gefunden.

Es ist auffällig, daß wir über einen relativ großen Konzentrationsbereich Proportionalität zwischen Viskosität und Konzentration finden. Man muß daraus — wie schon angedeutet — entnehmen, daß die bernsteingelben Anilin-Formaldehyd-Harze im allgemeinen von relativ geringem Polymerisationsgrad sind. Wir möchten das schon deswegen glauben, weil das im Vergleich zu den anderen Harzen sehr hochmolekulare rote Anilinharz I bereits oberhalb der 4proz. Lösungen ein überproportionales Anwachsen der Viskosität mit der Konzentration zeigt.

Schon wegen dieser Verhältnisse ist ein Vergleich der Anilinharze mit den Phenoplasten lehrreich; und wir sehen eben, daß der Novolack 2 und das Alresen (Fig. 4 und 5) ebenfalls bis zu 10proz. Lösungen Proportionalität zwischen η und c zeigen. Da es sich bei den Novolacken im Vergleich mit den Resolen und Resitolen um niedermolekulare Harzstufen handelt, wird unsere Folgerung, daß die Anilinharze im allgemeinen von relativ geringem Polymerisationsgrad sind, noch unterstrichen. Houwink[11]) hat in gründlichen Untersuchungen u. a. die Viskositätsverhältnisse bei den Phenoplasten studiert. Er arbeitete in Lösungen mit Konzentrationen bis maximal 2 Proz. Leider äußert sich Houwink nicht darüber, ob ein lineares Anwachsen der Viskosität bei seinen Lösungen über diese Konzentration hinaus stattgefunden hat. Das ist an und für sich auch belanglos, wäre für uns jedoch von Interesse gewesen, weil Houwink mit Resolen gearbeitet hat, die sicherlich von höherem Kondensationsgrad waren als unsere Novolacke. Wir werden daher bei späteren Untersuchungen noch prüfen, ob ein Unterschied zwischen Novolacken und Resolen sich auch daran zu erkennen gibt, daß die η—c-Kurven der erstgenannten Harze bis zu höheren Konzentrationen einen linearen Verlauf zeigen als diejenigen der letzteren. Das würde nämlich darauf hindeuten, daß zwischen Novolacken und Resolen ähnliche Unterschiede bestehen wie zwischen den gelben und den roten Anilinharzen.

2. Die Temperaturfunktion der Viskosität.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur kann bekanntlich durch die Beziehung

[11]) Vgl. Fußnote 4.

$$\frac{1}{\eta} = \varphi = A \cdot e^{-\frac{K}{T}} \qquad (6)$$

wiedergegeben werden. In (6) ist φ die Fluidität, A und K sind Konstanten. Wenn die Gleichung erfüllt ist, muß $\log \frac{1}{\eta}$ eine lineare Funktion von $1/T$ sein. Im allgemeinen liegen die Verhältnisse nun so, daß jedenfalls in einem bestimmten Temperaturbereich für eine jede Lösung eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log \frac{1}{\eta}$ und der reziproken Temperatur vorhanden ist. Über sehr große Temperaturintervalle gilt das Gesetz wohl nie streng. Häufig findet man, daß dann zwei Gebiete bestehen, innerhalb derer Symbasie zwischen $\log \frac{1}{\eta}$ und $1/T$ gefunden wird.

Wir prüften die Verhältnisse besonders an den Lösungen unserer Anilinharze in Kresol bzw. Anilin, und zwar sowohl an verdünnten als auch an sehr konzentrierten Lösungen. Weil über die konzentrierten Lösungen später noch berichtet wird (vgl. Abschnitt VI), sei an dieser Stelle nur über die verdünnteren Lösungen ausgeführt. Wir bringen mit Fig. 6 lediglich die Verhältnisse bei dem Anilin-Formaldehyd-Harz 7 Stdn. z. S., weil die Zusammenhänge bei den anderen Harzen entsprechend gefunden wurden. In Fig. 6a ist $\log \frac{1}{\eta_r}$ (Ordinate) gegen $1/T$ (Abszisse) aufgetragen, während in Fig. 6b $\log \frac{1}{\eta}$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt ist. Es sei darauf hingewiesen, daß die Maßstäbe der Ordinate bei den Figuren verschieden sind.

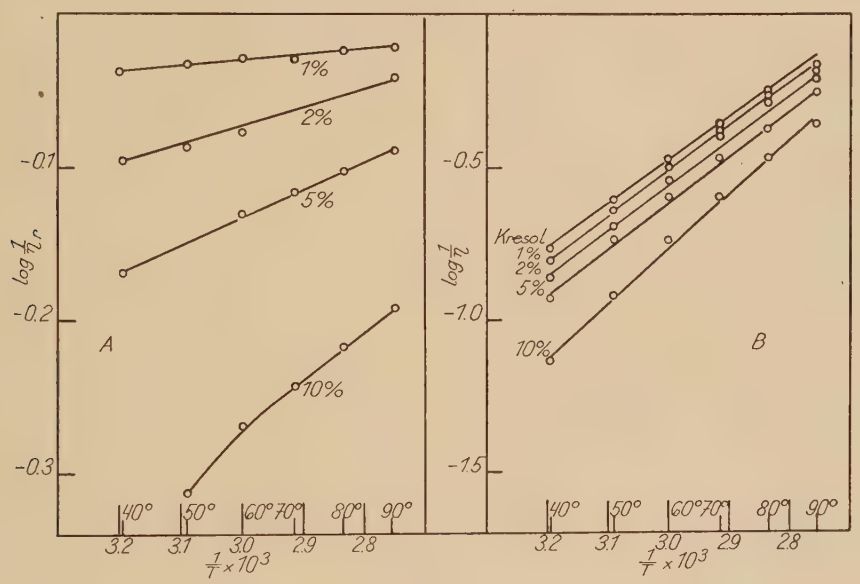


Fig. 6.
Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beim Anilin-Formaldehyd-Harz 7 Stdn. z. S. in Kresol.

Die Fig. 6a läßt nun infolge des größeren Maßstabes ihrer Ordinate gut erkennen, daß in der konzentrierten Lösung (10 Proz.) bei niederen Temperaturen (50°) die Abhängigkeit des log der Fluidität von $1/T$ ein wenig von der Geraden abweicht. Jedoch ist das bei den übrigen Konzentrationen nicht mehr der Fall. Die Kurven sind im gesamten in Frage stehenden Temperaturgebiet Gerade. Sie verlaufen gegen kleine Konzentrationen mit immer geringerer Neigung gegen die Abszisse, was auch verständlich ist; denn für $c = 0$ muß man eine Parallele zur Temperaturachse erhalten mit der Ordinate 0. Die Fig. 6b zeigt keine Besonderheiten. Die Temperaturfunktionen sind für alle Konzentrationen Gerade. Die obere Kurve ist die des reinen Lösungsmittels (in diesem Falle Kresol).

Abschließend zu den Betrachtungen in den Abschnitten IV, 1 und IV, 2 können wir sowohl von den Konzentrationsfunktionen als auch von den Temperaturfunktionen der Viskosität unserer Lösungen sagen, daß sie normal sind, so daß nun dazu übergegangen werden kann, das ihnen zugrunde liegende Zahlenmaterial genauer auszuwerten.

3. Eingehendere Auswertung der Viskositätsdaten.

In Anlehnung an die von Bredée[12]) entwickelten Gedankengänge haben wir nun geprüft, wie groß die Abweichungen sind, welche die Lösungen unserer Anilinharze vom Einsteinschen Gesetz zeigen. Dazu berechneten wir die Voluminositäten mit Hilfe von (3) und stellten sie den an den Lösungen der Novolacke berechneten Zahlen gegenüber.

Da wir unsere Messungen über ein größeres Temperaturgebiet ausdehnten, haben wir bei der Berechnung der Volumenkonzentration c_v die Ausdehnung der Lösungen bei Temperaturerhöhung in Rechnung gesetzt. Dadurch nimmt c_v in allen Fällen mit der Temperatur etwas ab. Infolgedessen sind die Voluminositäten ein wenig größer, als wenn man diese Korrektur nicht anbringen würde. Bei der Berechnung der Volumenkonzentration aus der Gewichtskonzentration muß das spezifische Gewicht der Harze bekannt sein. Wir maßen die Dichte s unserer Harze mit dem Pyknometer und fanden im Mittel unserer Bestimmungen für die Dichte der Novolacke bei 20° in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur[13]) den Wert 1,22, während für die bernsteingelben Anilinharze ein etwas kleinerer Wert, nämlich 1,19 ermittelt wurde. Dieser Wert ist kleiner als er für Anilinharze in der Literatur mitgeteilt wird[13]). Wir müssen annehmen, daß das Anilinharz I eine andere, und zwar größere Dichte gehabt hat als die übrigen gelben Anilinharze. Doch blieb uns keine Substanz mehr, um das spezifische Gewicht dieses Harzes zu messen. Wir setzten daher auch bei der Berechnung der c_v-Werte für dieses Harz $s = 1.19$, wodurch die Voluminositäten in diesem Falle etwas ungenau werden. Doch handelt es sich um kleine Fehler, deren Beseitigung an dem prinzipiellen Ergebnis nichts ändern würde, wie wir durch Überschlagsrechnungen feststellten.

Um zu ermitteln, ob bei Temperaturerhöhung nennenswerte Veränderungen in den Lösungen eintreten, wie etwa eine Abspaltung von Teilchen von der Größe der Lösungsmittelmoleküle oder eine Aufhebung von Aggregationen u. dgl., berechneten wir auch jeweils die Quotienten aus den Voluminositäten bei 40 und 70° sowie 50 und 80°. Diese Werte dürfen nicht viel von 1 abweichen, weil die Voluminosität — wenn sie nur etwas über die Gestalt der Moleküle aussagt — temperaturunabhängig sein sollte.

Die Abweichungen unserer Harzlösungen vom Einstein'schen Gesetz sind für einige der untersuchten Fälle graphisch dargestellt worden (Fig. 7—10). Wir haben zu diesem Zwecke die relativen Viskositäten gegen die Volumenkonzentration aufgetragen. Wenn nun die Lösungen streng der Gleichung (1) folgen würden, müßten die gemessenen Viskositäten auf der nach (1) berechneten, in den Figuren dick ausgezogenen Geraden liegen. Man sieht aber, daß die gemessenen relativen Viskositäten größer sind, als man nach der Gleichung (1) berechnet. Die Figuren zeigen weiterhin, daß die η_r-Werte mit der Temperatur einen Gang zeigen, entsprechend dem Umstand, daß auch die Viskositäts-Konzentrationsfunktionen (vgl. Fig. 1—5) für die einzelnen Temperaturen mit unterschiedlicher Neigung gegen die Abszissenachse verlaufen, und zwar mit um so größerer Neigung, je tiefer die Meßtemperatur ist. Der Gang der relativen Viskosität mit der Temperatur wird bei größeren Konzentrationen immer ausgeprägter (Fig. 7—10). Es läßt

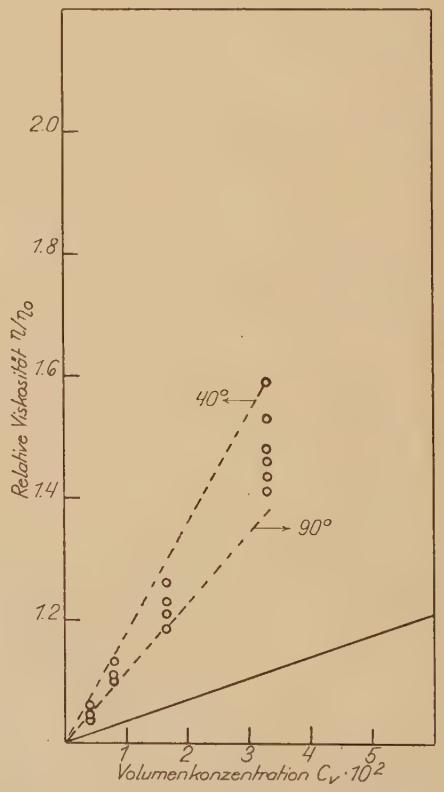


Fig. 7. Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Volumenkonzentration beim Anilin-Formaldehyd-Harz I in Kresol.

[12]) Vgl. Fußnote 3.

[13]) Vgl. die tabellarische Zusammenstellung über die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen in: R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939).

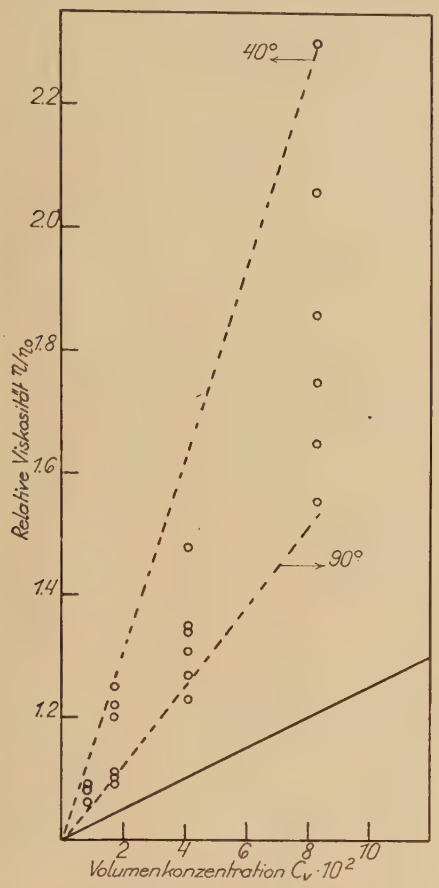


Fig. 8. Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Volumenkonzentration beim Anilin-Formaldehyd-Harz 7 Stdn. z. S. in Kresol.

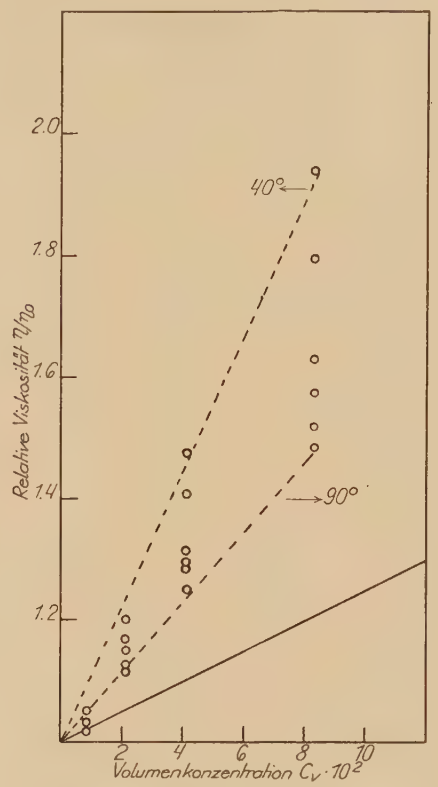


Fig. 9. Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Volumenkonzentration beim Anilin-Formaldehyd-Harz 7 in Kresol.

sich daher schon voraussehen, daß unsere berechneten Voluminositäten eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen werden. Nimmt man an, daß die Abnahme der relativen Viskosität mit der Temperatur bei ein und derselben Konzentration auf Änderungen des Solvatationsgrades oder auf die Aufhebung einer gegenseitigen Behinderung der gelösten Moleküle u. dgl. zurückgeführt werden soll, so sind sowohl der Gang als auch die geringere Streuung der η_r-Werte bei kleineren Konzentrationen verständlich; denn sowohl bei höherer Temperatur als auch bei kleinen Konzentrationen müssen derartige störende Effekte zunehmend ausgeschaltet werden. Die Meßpunkte liegen daher auch bei kleinen Konzentrationen immer dichter. Die Kurven selber streben natürlich mit abnehmendem c_v gegen $\eta_r = 1$. Beim Novolack 2 sieht man, daß die relativen Viskositäten für die kleinste der gemessenen Konzentrationen etwas aus dem durch die gestrichelten Kurven begrenzten Gebiet herausfallen. In diesem Falle waren — wie uns auffiel — die η_0-Werte im Verhältnis zu den gemessenen η-Werten ein wenig zu hoch. Da wir diesen Effekt nur bei den Novolacken fanden, kommt ihm keinerlei Bedeutung zu. Eine genaue Erklärung vermögen wir für ihn zur Zeit nicht zu geben, möchten jedoch hervorheben, daß es unmöglich ist, daß hier Meßfehler vorliegen. Wir glauben eher an noch in den Novolacken vorhandene niedermolekulare Beimengungen, die diese Unregelmäßigkeiten verursachen. Eben bei der Darstellung der Novolacke fiel es uns so schwer, die nicht in Reaktion getretenen Phenolmengen selbst durch längere Vakuumdestillation quantitativ zu entfernen. Andererseits mußten wir darauf bedacht sein, den Kondensationsgrad der Harze nicht unnötig bei der Destillation zu verändern.

In den Tabellen I—IX ist das Zahlenmaterial sämtlicher untersuchten Kunstharze zusammengestellt. Eine nähere Erklärung der Tabellen erübrigt sich. Es seien nur im folgenden die besonders interessierenden V_0-Werte in der sechsten Senkrechten einer jeden Tabelle erörtert.

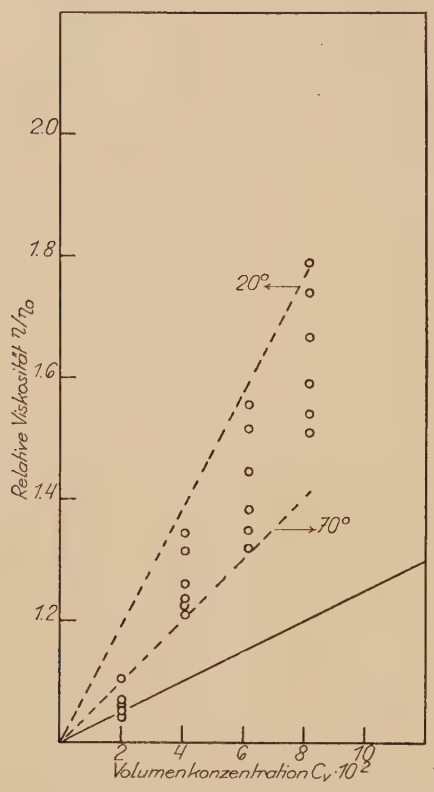


Fig. 10. Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Volumenkonzentration beim Novolack 2 in Amylalkohol.

Zunächst erkennt man — was in dem vorstehenden Abschnitt schon angedeutet wurde —, daß die Voluminositäten innerhalb einer jeden Meßreihe einen geringen Gang mit der Temperatur zeigen, und zwar nehmen die Werte mit der Temperatur etwas ab. Zum Beispiel findet man beim Anilinharz I (Tabelle I) in 4proz. Lösung ($c_v = 3{,}31 \cdot 10^{-2}$), $V_0\,(40^0) = 7{,}13$ und $V_0\,(90^0) = 5{,}15$, in 2proz. Lösung ($c_v = 1{,}66 \cdot 10^{-2}$), $V_0\,(40^0) = 6{,}26$ und $V_0\,(90^0) = 4{,}65$, in 1proz. Lösung ($c_v = 8{,}28 \cdot 10^{-3}$), $V_0\,(40^0) = 6{,}28$ und $V_0\,(90^0) = 5{,}53$. In der 0,5proz. Lösung ($c_v = 4{,}14 \cdot 10^{-3}$) wird der Gang der V_0-Werte durch ihre Streuung verwischt.

Es ist nun sicherlich erlaubt, dieser Temperaturabhängigkeit von V_0 keine größere Bedeutung beizumessen; denn die einzelnen Werte für $V_0\,(40^0)/V_0\,(70^0)$ bzw. $V_0\,(50^0)/V_0\,(80^0)$ sind mit wenigen Ausnahmen zwischen 1 und 1,5 liegende Zahlen; sie sind von der gleichen durchschnittlichen Größe, wie sie Houwink[14]) bei seinen Resolen gefunden hat. Daher sei es auch gestattet, die V_0-Werte verschiedener Temperaturen bei ein und derselben Konzentration (prozentuale Konzentration) für die einzelnen Harze einmal zu mitteln, lediglich um auf diese Weise einen durchschnittlichen Wert für V_0 bei den Anilinharzen zu haben. Dann ergeben sich die in der Tabelle X

[14]) Vgl. Fußnote 4.

Tabelle I. Viskositätsdaten für das Anilinharz I (Messungen in Kresol).

T in C°	η in cP	η_0 in cP	η_r	c_v	V_0	$\frac{V_0(40^0)}{V_0(70^0)}$	$\frac{V_0(50^0)}{V_0(80^0)}$
40	$9{,}3_7$	$5{,}9_0$	$1{,}5_9$	$3{,}31 \cdot 10^{-2}$	$7{,}1_3$	$1{,}2_5$	$1{,}1_9$
50	$6{,}2_0$	$4{,}0_5$	$1{,}5_3$	$3{,}29 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4_4$		
60	$4{,}4_1$	$2{,}9_8$	$1{,}4_8$	$3{,}26 \cdot 10^{-2}$	$5{,}9_0$		
70	$3{,}3_0$	$2{,}26_0$	$1{,}4_6$	$3{,}23 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7_0$		
80	$2{,}5_3$	$1{,}76_5$	$1{,}43_5$	$3{,}21 \cdot 10^{-2}$	$5{,}4_2$		
90	$2{,}02_5$	$1{,}43_5$	$1{,}41_0$	$3{,}18 \cdot 10^{-2}$	$5{,}1_5$		
40	$7{,}4_3$	$5{,}9_0$	$1{,}26_0$	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2_6$	$1{,}2_3$	$1{,}1_1$
50	$4{,}9_9$	$4{,}0_5$	$1{,}23_0$	$1{,}64 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6_1$		
60	$3{,}6_1$	$2{,}9_8$	$1{,}21_0$	$1{,}63 \cdot 10^{-2}$	$5{,}1_5$		
70	$2{,}72_5$	$2{,}26_0$	$1{,}20_5$	$1{,}62 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0_7$		
80	$2{,}12_5$	$1{,}76_5$	$1{,}20_2$	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0_5$		
90	$1{,}70_3$	$1{,}43_5$	$1{,}18_5$	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_5$		
40	$6{,}6_7$	$5{,}9_0$	$1{,}13_0$	$8{,}28 \cdot 10^{-3}$	$6{,}2_8$	$1{,}1_5$	$1{,}1_5$
50	$4{,}5_6$	$4{,}0_5$	$1{,}13_0$	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3_3$		
60	$3{,}2_8$	$2{,}9_8$	$1{,}10_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-3}$	$4{,}9_2$		
70	$2{,}50_5$	$2{,}26_0$	$1{,}11_0$	$8{,}08 \cdot 10^{-3}$	$5{,}4_4$		
80	$1{,}96_5$	$1{,}76_5$	$1{,}11_0$	$8{,}02 \cdot 10^{-3}$	$5{,}4_9$		
90	$1{,}59_5$	$1{,}43_5$	$1{,}11_0$	$7{,}96 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5_3$		
40	$6{,}17_5$	$5{,}9_0$	$1{,}05_0$	$4{,}14 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8_3$	$1{,}3_9$	$1{,}4_6$
50	$4{,}29_0$	$4{,}0_5$	$1{,}06_0$	$4{,}11 \cdot 10^{-3}$	$5{,}8_4$		
60	$3{,}12_0$	$2{,}9_8$	$1{,}04_5$	$4{,}07 \cdot 10^{-3}$	$4{,}4_2$		
70	$2{,}34_0$	$2{,}26_0$	$1{,}03_5$	$4{,}04 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4_6$		
80	$1{,}84_0$	$1{,}76_5$	$1{,}04_0$	$4{,}01 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9_9$		
90	$1{,}51_0$	$1{,}43_5$	$1{,}05_0$	$3{,}98 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0_3$		

Tabelle II. Viskositätsdaten für das Anilinharz 7 (Messungen in Kresol).

T in C°	η in cP	η_0 in cP	ηr	c_v	V_0	$\frac{V_0(40°)}{V_0(70°)}$	$\frac{V_0(50°)}{V_0(80°)}$
40	$11{,}6_5$	$6{,}0_0$	$1{,}94_0$	$8{,}28 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5_4$	$1{,}5_9$	$1{,}4_8$
50	$7{,}4_8$	$4{,}1_7$	$1{,}79_5$	$8{,}22 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8_7$		
60	$5{,}0_2$	$3{,}0_8$	$1{,}63_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_0$		
70	$3{,}7_1$	$2{,}3_5$	$1{,}57_5$	$8{,}08 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8_5$		
80	$2{,}8_2$	$1{,}85_0$	$1{,}52_3$	$8{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_1$		
90	$2{,}24_2$	$1{,}51_2$	$1{,}48_5$	$7{,}96 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_4$		
40	$8{,}8_7$	$6{,}0_0$	$1{,}47_8$	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_2$	$1{,}6_3$	$1{,}4_1$
50	$5{,}8_8$	$4{,}1_7$	$1{,}41_0$	$4{,}11 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_9$		
60	$4{,}0_6$	$3{,}0_8$	$1{,}31_7$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_2$		
70	$3{,}0_2$	$2{,}3_5$	$1{,}28_6$	$4{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8_3$		
80	$2{,}4_0$	$1{,}85_0$	$1{,}29_8$	$4{,}01 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_8$		
90	$1{,}89_5$	$1{,}51_2$	$1{,}25_3$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_4$		
40	$7{,}2_1$	$6{,}0_0$	$1{,}20_2$	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_0$	$1{,}5_4$	$1{,}4_4$
50	$4{,}8_7$	$4{,}1_7$	$1{,}17_0$	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_0$		
60	$3{,}5_4$	$3{,}0_8$	$1{,}15_0$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_4$		
70	$2{,}6_5$	$2{,}3_5$	$1{,}12_8$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_4$		
80	$2{,}06_5$	$1{,}85_0$	$1{,}11_5$	$2{,}01 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2_9$		
90	$1{,}68_7$	$1{,}51_2$	$1{,}11_3$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2_7$		
40	$6{,}3_0$	$6{,}0_0$	$1{,}05_0$	$8{,}28 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4_2$	$(3{,}2_7)$	$(2{,}9_2)$
50	$4{,}2_8$	$4{,}1_7$	$1{,}03_0$	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4_6$		
60	$3{,}1_3$	$3{,}0_8$	$1{,}01_4$	$8{,}14 \cdot 10^{-3}$	$(0{,}6_9)$		
70	$2{,}3_9$	$2{,}3_5$	$1{,}01_5$	$8{,}08 \cdot 10^{-3}$	$(0{,}7_4)$		
80	$1{,}86_0$	$1{,}85_0$	$1{,}01_0$	$8{,}02 \cdot 10^{-3}$	$(0{,}5_0)$		
90	$1{,}52_5$	$1{,}51_2$	$1{,}01_0$	$7{,}96 \cdot 10^{-3}$	$(0{,}5_0)$		

Tabelle III. Viskositätsdaten für das Anilinharz 4 (Messungen in Kresol).

T in C°	η in cP	η_0 in cP	ηr	c_v	V_0	$\frac{V_0(40°)}{V_0(70°)}$	$\frac{V_0(50°)}{V_0(80°)}$
40	$12{,}1_5$	$6{,}0_0$	$2{,}02_5$	$8{,}28 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9_4$	$1{,}5_9$	$1{,}5_4$
50	$7{,}7_3$	$4{,}1_7$	$1{,}86_0$	$8{,}22 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1_8$		
60	$5{,}2_7$	$3{,}0_8$	$1{,}71_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_9$		
70	$3{,}8_2$	$2{,}3_5$	$1{,}62_5$	$8{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0_9$		
80	$2{,}8_6$	$1{,}85_0$	$1{,}54_5$	$8{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_2$		
90	$2{,}3_3$	$1{,}51_2$	$1{,}54_0$	$7{,}96 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_1$		
50	$5{,}9_0$	$4{,}1_7$	$1{,}41_5$	$4{,}11 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_4$		$1{,}3_6$
60	$4{,}1_8$	$3{,}0_8$	$1{,}35_5$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_8$		
70	$3{,}0_8$	$2{,}3_5$	$1{,}31_2$	$4{,}04 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_0$		
80	$2{,}4_0$	$1{,}85_0$	$1{,}29_8$	$4{,}01 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_7$		
90	$1{,}93_0$	$1{,}51_2$	$1{,}27_5$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_6$		
40	$7{,}1_7$	$6{,}0_0$	$1{,}19_5$	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_6$	$1{,}5_8$	$1{,}9_5$
50	$4{,}8_4$	$4{,}1_7$	$1{,}16_0$	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_0$		
60	$3{,}4_6$	$3{,}0_8$	$1{,}12_3$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_1$		
70	$2{,}63_5$	$2{,}3_5$	$1{,}12_0$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3_8$		
80	$2{,}0_0$	$1{,}85_0$	$1{,}08_0$	$2{,}01 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5_9$		
90	$1{,}62_7$	$1{,}51_2$	$1{,}07_5$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5_1$		
40	$6{,}3_4$	$6{,}0_0$	$1{,}05_8$	$8{,}28 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8_0$	$1{,}1_3$	
50	$4{,}2_3$	$4{,}1_7$	$1{,}02_0$	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$0{,}9_8$		
60	$3{,}1_2$	$3{,}0_8$	$1{,}01_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-3}$	$(0{,}4_9)$		
70	$2{,}3_7$	$2{,}3_5$	$1{,}05_0$	$8{,}08 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4_8$		
80	$1{,}85_5$	$1{,}85_0$	$1{,}00_2$	$8{,}02 \cdot 10^{-3}$	—		
90	$1{,}51_7$	$1{,}51_2$	$1{,}00_1$	$7{,}96 \cdot 10^{-3}$	—		

aufgeführten Zahlen. Die Mittelwerte für V_0 bei den Novolacken sind zum Vergleich mit angegeben.

Es zeigt sich, daß die Voluminositäten der Anilinharze 4, 7, 3 Stdn. z. S. und 7 Stdn. z. S. praktisch von gleicher Größe sind. Die V_0-Werte für das rote Anilinharz I liegen durchweg etwas höher als bei den anderen Harzen[15]). Wir möchten

[15]) Die Voluminositäten würden bei diesem Harz noch etwas größer sein, wenn man bei der Berechnung von c_v eine größere Dichte als 1,19 für dieses Harz eingesetzt hätte (vgl. Abschnitt V, 3).

Tabelle IV. Viskositätsdaten für das Anilinharz 3 Stdn. z. S. (Messungen in Kresol).

T in C°	η in cP	η_0 in cP	ηr	c_v	V_0	$\frac{V_0(40°)}{V_0(70°)}$	$\frac{V_0(50°)}{V_0(80°)}$
40	$14{,}4_0$	$5{,}9_0$	$2{,}4_4$	$8{,}28 \cdot 10^{-2}$	$6{,}9_6$	$1{,}8_0$	$1{,}3_8$
50	$8{,}9_0$	$4{,}2_1$	$2{,}1_1$	$8{,}22 \cdot 10^{-2}$	$5{,}4_1$		
60	$5{,}9_5$	$3{,}0_4$	$1{,}95_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_7$		
70	$4{,}2_0$	$2{,}35_5$	$1{,}78_0$	$8{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8_6$		
80	$3{,}1_4$	$1{,}75_5$	$1{,}78_8$	$8{,}02 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_3$		
90	$2{,}41_5$	$1{,}44_2$	$1{,}67_3$	$7{,}96 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_8$		
40	$9{,}2_0$	$5{,}9_0$	$1{,}56_0$	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$5{,}4_2$	$1{,}7_3$	$1{,}0_8$
50	$5{,}9_7$	$4{,}2_1$	$1{,}42_0$	$4{,}11 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_9$		
60	$4{,}2_0$	$3{,}0_4$	$1{,}38_0$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_3$		
70	$3{,}1_0$	$2{,}35_5$	$1{,}31_5$	$4{,}04 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_2$		
80	$2{,}4_2$	$1{,}75_5$	$1{,}38_0$	$4{,}01 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_9$		
90	$1{,}95_5$	$1{,}44_2$	$1{,}35_5$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_7$		
40	$7{,}1_5$	$5{,}9_0$	$1{,}21_0$	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_5$	$1{,}8_6$	$0{,}8_7$
50	$4{,}8_7$	$4{,}2_1$	$1{,}16_0$	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_0$		
60	$3{,}4_7$	$3{,}0_4$	$1{,}14_0$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_4$		
70	$2{,}6_2$	$2{,}35_5$	$1{,}11_0$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1_8$		
80	$2{,}0_8$	$1{,}75_5$	$1{,}18_0$	$2{,}01 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_8$		
90	$1{,}67_0$	$1{,}44_2$	$1{,}15_5$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_1$		

Tabelle V. Viskositätsdaten für das Anilinharz 7 Stdn. z. S. (Messungen in Kresol).

T in C°	η in cP	η_0 in cP	ηr	c_v	V_0	$\frac{V_0(40°)}{V_0(70°)}$	$\frac{V_0(50°)}{V_0(80°)}$
40	$13{,}4_8$	$5{,}8_5$	$2{,}3_0$	$8{,}28 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2_8$	$1{,}6_9$	$1{,}5_6$
50	$8{,}3_5$	$4{,}0_5$	$2{,}0_6$	$8{,}22 \cdot 10^{-2}$	$5{,}1_6$		
60	$5{,}5_2$	$2{,}9_6$	$1{,}8_6$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2_3$		
70	$3{,}9_7$	$2{,}2_7$	$1{,}7_5$	$8{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_1$		
80	$2{,}95_5$	$1{,}7_9$	$1{,}6_5$	$8{,}02 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2_4$		
90	$2{,}2_8$	$1{,}4_6$	$1{,}5_6$	$7{,}96 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8_1$		
40	$8{,}6_7$	$5{,}8_5$	$1{,}48_0$	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_4$	$1{,}5_1$	$1{,}2_2$
50	$5{,}4_3$	$4{,}0_5$	$1{,}34_0$	$4{,}11 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_1$		
60	$3{,}9_9$	$2{,}9_6$	$1{,}35_0$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_4$		
70	$2{,}9_7$	$2{,}2_7$	$1{,}31_0$	$4{,}04 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0_7$		
80	$2{,}2_7$	$1{,}7_2$	$1{,}27_0$	$4{,}01 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_0$		
90	$1{,}80_0$	$1{,}46_0$	$1{,}23_0$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3_1$		
40	$7{,}3_0$	$5{,}8_5$	$1{,}25_0$	$1{,}66 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0_3$	$2{,}2_2$	$2{,}3_8$
50	$4{,}9_6$	$4{,}0_5$	$1{,}22_2$	$1{,}64 \cdot 10^{-2}$	$5{,}3_6$		
60	$3{,}5_4$	$2{,}9_6$	$1{,}20_0$	$1{,}63 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9_0$		
70	$2{,}5_2$	$2{,}2_7$	$1{,}11_0$	$1{,}62 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_2$		
80	$1{,}95_5$	$1{,}79_0$	$1{,}09_0$	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2_5$		
90	$1{,}61_0$	$1{,}46_0$	$1{,}10_0$	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_2$		
40	$6{,}3_7$	$5{,}8_5$	$1{,}09_0$	$8{,}28 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3_4$	$1{,}2_5$	$1{,}3_0$
50	$4{,}3_7$	$4{,}0_5$	$1{,}08_0$	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8_9$		
60	$3{,}1_6$	$2{,}9_6$	$1{,}07_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4_5$		
70	$2{,}41_5$	$2{,}2_7$	$1{,}07_0$	$8{,}08 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4_6$		
80	$1{,}89_5$	$1{,}79_0$	$1{,}06_0$	$8{,}02 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9_9$		
90	$1{,}53_5$	$1{,}46_0$	$1{,}05_0$	$7{,}96 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5_1$		

nun annehmen, daß unsere Messungen doch so genau sind, daß der sich auch hier wieder bemerkbar machende Unterschied zwischen den bernsteingelben Harzen und dem roten Anilinharz I etwas bedeutet.

Ein Polystyrol vom Molgewicht 3000 hat nach Houwink's Angaben eine Voluminosität von 3,2, ein Polystyrol vom Molgewicht 7600 ergibt für V_0 den etwas größeren Wert 5,5. Unser rotes Anilinharz I hat V_0-Werte zwischen 5 und 6, entspricht also dem Polystyrol mit M = 7600. Die übrigen bernsteingelben Anilinharze ergeben Voluminositäten zwischen 3 und 4, gleichen in dieser Hinsicht also dem Polystyrol mit M = 3000. Polystyrole bestehen aus Kettenmolekülen, und diese verhalten sich in Lösung wie Fadenmoleküle. Sollten daher die Anilinharze doch aus Fadenmolekülen bestehen, die relativ klein sind?

Tabelle VI. Viskositätsdaten für den Novolack 3 (Messungen in Amylalkohol) MV = 3:1.

T in C°	η in cP	η_0 in cP	η_r	c_v	V_0	$\frac{V_0(30°)}{V_0(50°)}$	$\frac{V_0(20°)}{V_0(50°)}$
20	$8{,}6_6$	$4{,}8_1$	$1{,}80_5$	$8{,}20 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_3$	$1{,}2_9$	$1{,}3_5$
30	$6{,}1_0$	$3{,}5_5$	$1{,}72_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_4$		
40	$4{,}4_0$	$2{,}6_7$	$1{,}65_0$	$8{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2_2$		
50	$3{,}2_6$	$2{,}0_5$	$1{,}58_0$	$7{,}97 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_1$		
60	$2{,}4_7$	$1{,}59_7$	$1{,}53_5$	$7{,}91 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_0$		
70	$1{,}91_0$	$1{,}26_0$	$1{,}51_5$	$7{,}74 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_6$		
20	$7{,}1_2$	$4{,}8_1$	$1{,}48_0$	$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_2$	$1{,}3_8$	$1{,}3_8$
30	$5{,}0_4$	$3{,}5_5$	$1{,}42_0$	$6{,}11 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_5$		
40	$3{,}7_1$	$2{,}6_7$	$1{,}38_0$	$6{,}05 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_2$		
50	$2{,}7_4$	$2{,}0_5$	$1{,}34_0$	$5{,}97 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2_8$		
60	$2{,}0_7$	$1{,}59_7$	$1{,}29_5$	$5{,}93 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9_9$		
70	$1{,}60_0$	$1{,}26_0$	$1{,}27_5$	$5{,}81 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8_9$		
20	$6{,}0_9$	$4{,}8_1$	$1{,}27_0$	$4{,}10 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_4$	$1{,}4_3$	$1{,}3_9$
30	$4{,}3_2$	$3{,}5_5$	$1{,}21_8$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1_4$		
40	$3{,}1_7$	$2{,}6_7$	$1{,}19_0$	$4{,}03 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8_8$		
50	$2{,}38_5$	$2{,}05_0$	$1{,}19_0$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9_1$		
60	$1{,}83_0$	$1{,}59_7$	$1{,}14_8$	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5_0$		
70	$1{,}43_7$	$1{,}26_0$	$1{,}14_0$	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4_5$		
20	$5{,}1_8$	$4{,}8_1$	$1{,}07_5$	$2{,}05 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4_6$	$(3{,}8_0)$	$(3{,}1_8)$
30	$3{,}7_6$	$3{,}5_5$	$1{,}05_8$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1_4$		
40	$2{,}76_5$	$2{,}6_7$	$1{,}03_5$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$(0{,}69_4)$		
50	$2{,}10_0$	$2{,}05_0$	$1{,}02_3$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	—		
60	$1{,}62_2$	$1{,}59_7$	$1{,}01_5$	$1{,}98 \cdot 10^{-2}$	—		
70	$1{,}27_6$	$1{,}26_0$	$1{,}01_2$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	—		

Tabelle VII. Viskositätsdaten für den Novolack 2 (Messungen in Amylalkohol). MV = 2:1.

T in C°	η in cP	η_0 in cP	η_r	c_v	V_0	$\frac{V_0(30°)}{V_0(60°)}$	$\frac{V_0(20°)}{V_0(50°)}$
20	$8{,}6_2$	$4{,}8_1$	$1{,}78_0$	$8{,}20 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8_0$	$1{,}3_3$	$1{,}2_9$
30	$6{,}1_8$	$3{,}5_5$	$1{,}74_0$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$3{,}6_4$		
40	$4{,}4_0$	$2{,}6_7$	$1{,}66_5$	$8{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_0$		
50	$3{,}2_6$	$2{,}05_0$	$1{,}59_0$	$7{,}97 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_6$		
60	$2{,}4_6$	$1{,}59_7$	$1{,}54_0$	$7{,}91 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_3$		
70	$1{,}90_0$	$1{,}26_0$	$1{,}50_8$	$7{,}74 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_2$		
20	$7{,}4_7$	$4{,}8_1$	$1{,}55_5$	$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	$3{,}6_1$	$1{,}4_4$	$1{,}4_2$
30	$5{,}3_7$	$3{,}5_5$	$1{,}51_5$	$6{,}11 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_7$		
40	$3{,}8_6$	$2{,}6_7$	$1{,}44_4$	$6{,}05 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_4$		
50	$2{,}8_4$	$2{,}05_0$	$1{,}38_2$	$5{,}97 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_6$		
60	$2{,}15_0$	$1{,}59_7$	$1{,}34_8$	$5{,}93 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3_4$		
70	$1{,}66_5$	$1{,}26_0$	$1{,}32_1$	$5{,}81 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2_1$		
20	$6{,}4_7$	$4{,}8_1$	$1{,}34_5$	$4{,}10 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_6$	$1{,}3_5$	$1{,}4_3$
30	$4{,}6_7$	$3{,}5_5$	$1{,}31_5$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}0_9$		
40	$3{,}3_7$	$2{,}6_7$	$1{,}26_1$	$4{,}03 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_9$		
50	$2{,}5_4$	$2{,}05_0$	$1{,}23_5$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3_6$		
60	$1{,}96_0$	$1{,}59_7$	$1{,}22_5$	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2_8$		
70	$1{,}52_5$	$1{,}26_0$	$1{,}21_1$	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1_8$		
20	$5{,}2_9$	$4{,}8_1$	$1{,}10_2$	$2{,}05 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9_9$	$1{,}2_7$	$1{,}7_5$
30	$3{,}7_9$	$3{,}5_5$	$1{,}06_8$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3_3$		
40	$2{,}8_3$	$2{,}6_7$	$1{,}06_0$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1_9$		
50	$2{,}1_7$	$2{,}05_0$	$1{,}05_7$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1_4$		
60	$1{,}68_0$	$1{,}59_7$	$1{,}05_2$	$1{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0_5$		
70	$1{,}31_7$	$1{,}26_0$	$1{,}04_0$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	$(0{,}8_3)$		

Wir glauben das nicht; denn sonst würden die Voluminositäten innerhalb der bernsteingelben Harze kaum praktisch einander gleich sein; und da es sich bei ihnen um Harze vom Molverhältnis 1:1 handelt, sollte man meinen, daß sie recht hochpolymere Körper vorstellen, für die man größere V_0-Werte erwarten dürfte, falls sie sich in Lösung wie Eukolloide mit Fadenmolekülen

Tabelle VIII. Viskositätsdaten für den Novolack 1 (Messungen in Amylalkohol). MV = 1:1.

T in C°	η in cP	η_0 in cP	ηr	c_v	V_0	$\frac{V_0(30°)}{V_0(60°)}$	$\frac{V_0(20°)}{V_0(50°)}$
20	$10{,}3_0$	$4{,}8_1$	$2{,}1_4$	$8{,}20 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5_6$	$1{,}2_9$	$1{,}3_2$
30	$7{,}2_1$	$3{,}5_5$	$2{,}0_3$	$8{,}14 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0_6$		
40	$5{,}1_2$	$2{,}6_7$	$1{,}91_5$	$8{,}06 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5_4$		
50	$3{,}7_5$	$2{,}0_5$	$1{,}83_0$	$7{,}97 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2_2$		
60	$2{,}8_3$	$1{,}59_7$	$1{,}77_5$	$7{,}91 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_2$		
70	$2{,}18_5$	$1{,}26_0$	$1{,}73_4$	$7{,}74 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_9$		
20	$8{,}3_8$	$4{,}8_1$	$1{,}72_0$	$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_8$	$1{,}3_0$	$1{,}3_6$
30	$5{,}7_3$	$3{,}5_5$	$1{,}61_5$	$6{,}11 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_3$		
40	$4{,}1_2$	$2{,}6_7$	$1{,}54_2$	$6{,}05 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_8$		
50	$3{,}1_1$	$2{,}0_5$	$1{,}51_5$	$5{,}97 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_5$		
60	$2{,}33_5$	$1{,}59_7$	$1{,}46_1$	$5{,}93 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_1$		
70	$1{,}80_5$	$1{,}26_0$	$1{,}42_5$	$5{,}81 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_2$		
30	$4{,}8_8$	$3{,}5_5$	$1{,}37_8$	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_1$	$1{,}5_2$	
40	$3{,}5_8$	$2{,}6_7$	$1{,}34_0$	$4{,}03 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_7$		
50	$2{,}63_5$	$2{,}0_5$	$1{,}28_5$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8_6$		
60	$1{,}98_0$	$1{,}59_7$	$1{,}24_0$	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_3$		
70	$1{,}56_2$	$1{,}26_0$	$1{,}24_0$	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_8$		
20	$5{,}52_5$	$4{,}8_1$	$1{,}14_9$	$2{,}05 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_1$	$1{,}4_8$	$1{,}4_2$
30	$4{,}03_0$	$3{,}5_5$	$1{,}13_5$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_4$		
40	$3{,}0_0$	$2{,}6_7$	$1{,}12_3$	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_4$		
50	$2{,}26_0$	$2{,}0_5$	$1{,}10_2$	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0_5$		
60	$1{,}73_5$	$1{,}59_7$	$1{,}08_8$	$1{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7_8$		
70	$1{,}38_2$	$1{,}26_0$	$1{,}09_7$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0_0$		

Tabelle IX. Viskositätsdaten für das Alresen (Messungen in Amylalkohol).

T in C°	η in cP	η_0 in cP	ηr	c_v	V_0	$\frac{V_0(30°)}{V_0(60°)}$	$\frac{V_0(20°)}{V_0(50°)}$
20	$7{,}9_5$	$4{,}70_0$	$1{,}69_0$	$8{,}33 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_1$	$1{,}1_6$	$1{,}2_3$
30	$5{,}5_6$	$3{,}46_5$	$1{,}60_5$	$8{,}27 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_2$		
40	$4{,}02_5$	$2{,}55_0$	$1{,}58_0$	$8{,}19 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8_3$		
50	$3{,}03_5$	$1{,}96_5$	$1{,}54_5$	$8{,}11 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_9$		
60	$2{,}27_0$	$1{,}50_5$	$1{,}50_5$	$8{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_1$		
70	$1{,}79_0$	$1{,}19_3$	$1{,}49_9$	$7{,}95 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_1$		
20	$5{,}6_2$	$4{,}70_0$	$1{,}19_5$	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3_4$	$0{,}9_4$	$1{,}2_4$
30	$4{,}0_0$	$3{,}46_5$	$1{,}15_5$	$3{,}31 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8_7$		
40	$2{,}99_5$	$2{,}55_0$	$1{,}17_5$	$3{,}28 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1_3$		
50	$2{,}26_5$	$1{,}96_5$	$1{,}15_2$	$3{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8_8$		
60	$1{,}74_0$	$1{,}50_5$	$1{,}16_0$	$3{,}22 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9_9$		
70	$1{,}38_0$	$1{,}19_3$	$1{,}15_5$	$3{,}18 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9_5$		
20	$5{,}0_5$	$4{,}70_0$	$1{,}07_2$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7_2$	$0{,}7_5$	$1{,}2_0$
30	$3{,}6_4$	$3{,}46_5$	$1{,}05_0$	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2_1$		
40	$2{,}7_1$	$2{,}55_0$	$1{,}06_2$	$1{,}64 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5_1$		
50	$2{,}08_0$	$1{,}96_5$	$1{,}05_8$	$1{,}62 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4_3$		
60	$1{,}60_0$	$1{,}50_5$	$1{,}06_5$	$1{,}61 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6_1$		
70	$1{,}26_5$	$1{,}19_3$	$1{,}06_0$	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5_1$		
20	$4{,}9_3$	$4{,}70_0$	$1{,}05_0$	$8{,}33 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4_0$	$0{,}6_5$	$2{,}4_2$
30	$3{,}5_8$	$3{,}46_5$	$1{,}03_0$	$8{,}27 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4_5$		
40	$2{,}64_0$	$2{,}55_0$	$1{,}03_5$	$8{,}19 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7_1$		
50	$2{,}01_0$	$1{,}96_5$	$1{,}02_0$	$8{,}11 \cdot 10^{-3}$	$0{,}9_9$		
60	$1{,}57_3$	$1{,}50_5$	$1{,}04_5$	$8{,}04 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2_4$		
70	$1{,}23_3$	$1{,}19_3$	$1{,}03_8$	$7{,}95 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6_6$		

verhalten. Weit größere Voluminositäten müßte man erst recht bei dem Anilinharz I erwarten, das — im Vergleich mit den anderen Harzen — als besonders hochmolekular erkannt wurde. Wir wollen also sagen, daß der Unterschied zwischen den Voluminositäten des roten Anilinharzes I und denjenigen der anderen Anilinharze zu gering ist, als daß man aus diesem Befund weitgehende

Tabelle X.
Zusammenstellung der Mittelwerte der Voluminositäten bei verschiedenen Konzentrationen.

Harz	c in Proz.	V_0	Harz	c in Proz.	V_0
Anilinharz I (rot)	4	$5{,}9_6$	Anilinharz 7 Stdn. z. S.	10	$4{,}2_4$
	2	$5{,}3_0$		5	$3{,}2_4$
	1	$5{,}6_6$		2,5	$3{,}9_6$
	0,5	$4{,}5_9$		1	$3{,}4_4$
Anilinharz 7 (gelb)	10	$3{,}2_3$	Anilinharz 4 (gelb)	10	$3{,}5_2$
	5	$3{,}3_5$		5	$2{,}7_2$
	2,5	$2{,}8_7$		2,5	$2{,}4_6$
	1	$1{,}9_4$		1	$1{,}9_0$
Anilinharz 3 Std. z. S.	10	$4{,}7_0$	Novolack 3	10	$3{,}1_6$
	5	$3{,}9_5$		7,5	$2{,}4_2$
	2,5	$3{,}1_3$		5	$1{,}9_2$
				2,5	$1{,}3_0$
Novolack 2	10	$3{,}1_7$	Novolack 1	10	$4{,}5_1$
	7,5	$2{,}8_4$		7,5	$3{,}6_3$
	5	$2{,}6_4$		5	$2{,}9_7$
	2,5	$1{,}3_4$		2,5	$2{,}3_0$
Alresen	10	$2{,}7_9$			
	4	$2{,}0_3$			
	2	$1{,}5_0$			
	1	$1{,}7_4$			

Schlüsse ziehen sollte. Doch scheint in dem roten Harz eine etwas andere Molekülgestalt vorzuliegen als in den bernsteingelben Harzen[16]).

Daher folgern wir aus der Größenordnung ihrer V_0-Werte, daß die Anilinharze eher aus Molekülen von korpuskularer Gestalt bestehen. Da sie ihrer Konstitution nach Kettenmoleküle enthalten, muß weiterhin geschlossen werden, daß diese zu korpuskularen Molekülen „aufgewickelt" oder ringförmig geschlossen sind. Diese unsere Vorstellung von der Form der Moleküle in den Anilinharzen wird noch bekräftigt bei Betrachtung der Voluminositäten der Novolacke. Houwink hat — wie bereits wiederholt betont wurde — umfangreiche und sehr sorgfältige Viskositätsmessungen an Resolen ausgeführt und dabei gefunden, daß die Voluminositäten dieser Harze durchschnittlich zu 3,5 angenommen werden können[17]). Houwink zog daraus den Schluß, daß die Phenoplaste aus Teilchen von annähernder Kugelgestalt bestehen. Unsere an den Novolacken und dem Alresen gemessenen Zahlen sind — wie man sieht — mit den Angaben Houwink's in bestem Einklang; und es zeigt sich weiterhin, daß auch die Voluminositäten der Anilinharze von der nämlichen Größe sind.

[16]) Eine Diskussion dieser ganzen Verhältnisse würde selbstverständlich bedeutend erleichtert werden, wenn man die Molekulargewichte der Anilinharze kennen würde. Daß wir mit derartigen Untersuchungen beschäftigt sind, wurde bereits erwähnt.

[17]) Vgl. Fußnote 4.

VI. Über die Abhängigkeit der Beschaffenheit der Harze vom Molverhältnis.

In einer Reihe orientierender Versuche untersuchten wir den Einfluß des Molverhältnisses auf die Eigenschaften der Anilinharze. Wir hätten darüber am besten Aufschluß erhalten können, wenn wir das Fließvermögen, die Plastizität, die Viskosität der Harzschmelzen u. dgl. untersucht hätten, doch fehlte es uns an den dazu erforderlichen Mitteln. Wir schlugen daher einen anderen Weg ein, wobei wir allerdings auf quantitative Zusammenhänge verzichten mußten. Es wurde von uns angenommen, daß im Gebiete hoher Konzentrationen, wo die Viskosität der Lösungen nicht mehr linear mit der Konzentration ansteigt, die Lage der Temperaturfunktionen der Viskosität maßgeblich auch vom Molverhältnis bestimmt wird, sofern eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Molgewichtes vom Mengenverhältnis, in dem Anilin und Formaldehyd zur Reaktion gebracht werden, vorhanden ist.

Wir bringen nur eine graphische Darstellung mit Fig. 11, um die Ergebnisse dieser Untersuchung zu zeigen, die — um es nochmals zu betonen — lediglich orientierenden Charakter hatte. Es ist $\log \frac{\eta}{\eta_0}$ gegen $1/T$ aufgetragen worden. Zwei Serien von Lösungen verschiedener Anilinharze in Anilin (!) wurden über einen größeren Temperaturbereich viskosimetriert, nämlich eine Reihe von 50proz. und eine solche von 10proz. Lösun-

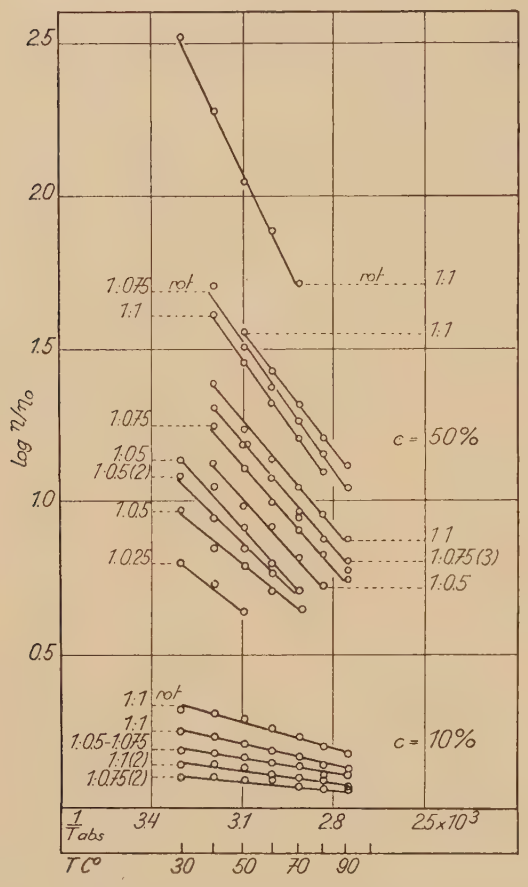


Fig. 11. Abhängigkeit der Beschaffenheit der Anilin-Formaldehyd-Harze vom Molverhältnis Anilin: Formaldehyd (Lösungsmittel: Anilin).

gen. Die Kurven der ersteren Lösungen liegen in dem Gebiet von $\log \eta_r = 0{,}5$ bis $\log \eta_r = 2{,}5$. Die in die Figur eingetragenen Zahlenverhältnisse sind die Molverhältnisse MV der jeweils untersuchten Harze. Zuweilen noch vermerkte, eingeklammerte Zahlen geben an, daß die Meßdaten mehrerer Harze auf ein und derselben Kurve liegen, z. B. diejenigen zweier oder dreier Harze.

Bei Betrachtung der Kurven für die 50proz. Lösungen ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit ihrer Lage vom Molverhältnis; und man sieht, daß die Kurven sich mit wachsendem Molverhältnis nach Gebieten höherer Viskositäten verschieben. Gleichzeitig erkennt man, daß die Kurven von Harzen mit gleichem MV enger beieinander liegen. Im Bereiche der höchsten der gemessenen Viskositäten liegen die Kurven für Harze mit MV = 1:1, dann folgen diejenigen für Harze mit MV = 1:0,75 usw.

Auch hier nehmen nun die roten Harze eine gewisse Sonderstellung ein. Im Bereich der höchsten überhaupt gemessenen Viskositäten liegt die Kurve für ein rotes Harz vom Molverhältnis 1:1; sie ist weit entfernt von den Kurven der anderen Harze mit MV = 1:1. Wir kommen also abermals zu dem Ergebnis, daß die roten Harze von höherem durchschnittlichem Molgewicht sein müssen als die gelben, selbst wenn die Molverhältnisse einander gleich sind. Ebenfalls unter den Harzen vom Molverhältnis 1:0,75 befindet sich ein rotes Harz. Dessen Kurve liegt wiederum bei höheren Viskositäten als die Kurven der übrigen Harze mit gleichem MV, und zwar im Gebiet derjenigen für Polymerisate mit MV = 1:1. Sämtliche Kurven sind bei einer Konzentration von 10 Proz. weiter zusammengerückt, so daß hier die Unterschiede, die durch das Molverhältnis bedingt sind, schon zu verschwinden beginnen. Immerhin hebt sich auch bei den 10proz. Lösungen das rote Harz mit MV = 1:1 deutlich von den anderen ab[18]).

VII. Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Ermittlung der Form der Moleküle in den Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd. Zur Klärung der Frage wurden Viskositätsmessungen durchgeführt.

Nach kurzen referierenden Erörterungen über die Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd und nach prinzipiellen Bemerkungen über Viskositätsmessungen an Eukolloiden wird die Darstellung von Anilin-Formaldehyd-Harzen beschrieben und die Durchführung der Viskositätsmessungen an den Lösungen dieser Harze geschildert. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität wird eingehend besprochen.

Die Auswertung der Viskositätsdaten wurde in Anlehnung an die von Bredée entwickelten Gedankengänge vorgenommen. Es wurden die Voluminositäten V_0 der Anilinharze in Kresol bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen aus den Viskositätsdaten errechnet. Die erhaltenen Werte wurden diskutiert und mit den an einigen Novolacken in Amylalkohol gemessenen V_0-Werten verglichen. Es ergab sich, daß die Voluminositäten der Anilinharze mit denjenigen

[18]) Wir glauben nicht, daß sich bei den 50proz. Lösungen eine so deutliche Abhängigkeit der log η_r-$1/T$-Kurven vom Molverhältnis ergeben würde, wenn Anilin einen Abbau der Harze hervorrufen würde. Wir fanden auch bei ein und derselben Lösung, nachdem diese längere Zeit bei höherer Temperatur sich selbst überlassen worden war, die nämlichen Viskositäten wie vorher.

der Novolacke praktisch übereinstimmen. Letztere sind mit den von Houwink an Resolen ermittelten Zahlen im Einklang. Es wurde gefolgert, daß die Anilin-Formaldehyd-Harze korpuskulare Molekeln enthalten.

* * *

Verff. danken dem Direktor der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Celle, Herrn Prof. Dr. A. Koch, für das wohlwollende Interesse, welches er für die Untersuchung zeigte, und dafür, daß er die Mittel seines Institutes in so reichlichem Maße bei der Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München.

Über anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen, III.[1])

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

Von Friedrich Klages (München). (Eingegangen am 27. August 1940)

1. Problemstellung.

Der um die Wende der dreißiger Jahre geführte Streit um die Konstitution bzw. Molekülgröße der Zellulose hatte zu keinem allgemein befriedigenden Ergebnis geführt. Die hauptsächlich von Staudinger, Freudenberg, Meyer und Mark usw. vertretene Anschauung, daß die Zellulose eine typische hochmolekulare Verbindung ist, stand in scharfem Gegensatz zu den Versuchsergebnissen von Heß und Mitarbeitern, die an einer Reihe von Zellulosederivaten nach mehreren Methoden osmotische Effekte beobachteten, die für eine Molekülgröße von nur ein oder zwei C_6-Einheiten sprachen. Wenn auch die Mehrzahl der Forscher mehr der ersten Theorie zuneigte, so konnte doch Heß für seine Auffassung derart gewichtige experimentelle Befunde anführen, daß eine einfache Widerlegung, etwa im Sinne von methodischen Fehlern[2]) nicht mehr möglich war.

Bei der Gegensätzlichkeit der Standpunkte und der intensiven experimentellen Bearbeitung des ganzen Gebietes mit den modernsten Methoden war eine befriedigende Lösung des Gesamtproblems, nicht nur der Zellulosefrage, daher nur denkbar unter der Annahme, daß auf einer der beiden Seiten ein grundsätzlicher Fehler hinsichtlich der Anwendbarkeit der verwandten Methoden gemacht wurde. Nach allgemeiner Anschauung sprachen nun soviele voneinander unabhängige Tatsachen für die hochmolekulare Natur der Zellulose, daß hier kaum der Fehler liegen konnte, und es blieb nur die eine Möglichkeit, daß ein anomaler osmotischer Effekt vorliegt, d. h. daß das den osmotischen Messungen zugrunde liegende Raoult'sche Gesetz in diesem Falle nicht gültig ist, oder, soweit man in ihm einen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes sieht, zumindest nicht allgemein zu Molekulargewichtsbestimmungen verwendbar ist. (Etwa in dem Sinne, daß in dem Ausdruck $\frac{\Delta p}{p} = \frac{M}{m}$ die Größe M nicht immer die Zahl der gelösten Moleküle bedeutet, sondern u. U. auch Teile dieser Moleküle erfassen kann.) Eine derartige Annahme wirkt bei der nunmehr 50jährigen absoluten Gültigkeit des Raoult-schen Gesetzes auf den ersten Blick so ungewohnt, daß man sich zunächst scheut, sie als Lösung des Problems anzuerkennen. Sie wird aber durch die Verhältnisse direkt erzwungen, und es erschien daher bei der Verfahrenheit der Situation zweckmäßig, weitere experimentelle Versuche einmal in dieser Richtung zu unternehmen.

2. Arbeitshypothese.

Da das auf osmotischem Wege beobachtete Molekulargewicht von Zellulosederivaten stets exakt dem einfachen oder doppelten Gewicht des Grundbausteins entspricht und der beobachtete Effekt nur in verdünntester Lösung auftritt, können für seine Erklärung nicht irgendwelche Wechselwirkungen zwischen Substanz und Lösungsmittel herangezogen werden, die gerade in konzentrierter Lösung auftreten sollten und mit der Konzentration sich stetig ändernde Werte erwarten ließen, sondern man muß die Ursache in den gelösten Molekülen selbst suchen. Weiterhin fällt auf, daß sich viele Kettenmoleküle, wie z. B. die Paraffine, Polyoxymethylene, Eiweißstoffe usw. osmotisch durchaus normal verhalten und nur die Kohlenhydrate anomale Molekulargewichte geben. Evtl. muß man auch einige von

[1]) 1. Mitt.: Liebigs Ann. Chem. **520**, 71 (1935); 2. Mitt.: Liebigs Ann. Chem. **541**, 17 (1939).

[2]) Vgl. z. B. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3078 (1929); Chemiker-Ztg. **59**, 505 (1935); E. Berner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1356 (1930); **64**, 842, 1531 (1931).

Staudinger und Mitarbeitern[3]) untersuchte Polyanethole hierzu rechnen, die in Naphthalin zu hohe Gefrierpunktsdepressionen geben, doch ist es in diesem Fall noch nicht ganz sicher, ob es sich um den gleichen Effekt handelt.

Man gewinnt auf Grund dieser Tatsachen den Eindruck, daß es weniger der chemische Charakter der gelösten Substanz, sondern in erster Linie die Molekülform ist, auf die die beobachteten Anomalie-Erscheinungen zurückzuführen sind. Sowohl die Kohlenhydrate als auch die Polyanethole zeigen nämlich als Hauptcharakteristikum des Molekülaufbaus, daß in ihnen größere ringförmige Bausteine durch Brückenatome miteinander verbunden sind, eine Molekülform, die man am zweckmäßigsten als Perlschnurform bezeichnet. Es wäre nun bei der Übereinstimmung des scheinbaren Molekulargewichts mit dem Bausteingewicht gut denkbar, daß durch diesen perlschnurartigen Aufbau der neue Effekt verursacht wird, den man dann direkt als Perlschnureffekt bezeichnen könnte. Wir gingen daher bei unsern Versuchen von der Arbeitshypothese aus, daß sich Perlschnurmoleküle unter bestimmten Bedingungen osmotisch so verhalten, als ob die Molekülbausteine, oder Gruppen davon, selbständige Moleküle wären, ohne uns zunächst Gedanken darüber zu machen, wie im einzelnen dieser Effekt zustande kommt.

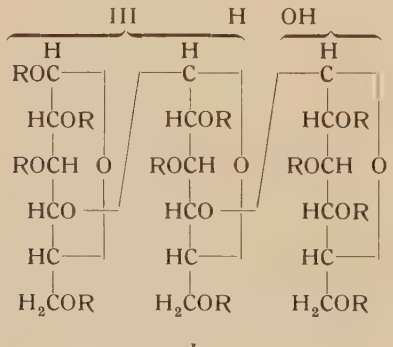
Bei der experimentellen Durchführung dieses Gedankenganges kam es in erster Linie darauf an, eine größere Anzahl solcher perlschnurartig aufgebauten Verbindungen auf ihr osmotisches Verhalten zu untersuchen. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Versuche war bei der Auswahl der Verbindungen besondere Vorsicht geboten, und es wurde stets auf die Erfüllung der folgenden beiden Punkte geachtet:

1. Um die durch die hochmolekulare Natur der Zellulose bedingten Komplikationen, insbesondere das Fehlen einer eindeutigen und einheitlichen Molekülgröße, zu vermeiden, wurden grundsätzlich nur niedermolekulare Substanzen untersucht, die als einheitliche Individuen ein eindeutiges Molekulargewicht besaßen und auf Grund charakteristischer Konstanten auch als reine Verbindungen zu erkennen waren.

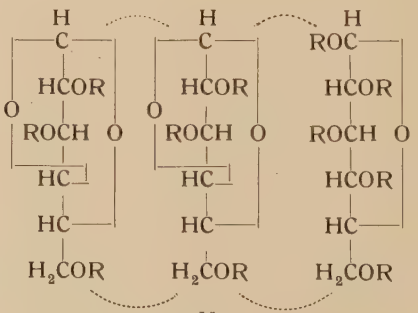
2. Mußte bei allen untersuchten Substanzen auf nicht-osmotischem Wege eindeutig das Molekulargewicht bestimmbar sein, da nur dann aus dem beobachteten osmotischen Verhalten exakte Schlüsse gezogen werden konnten.

3. Untersuchung von methylierten Oligosacchariden.

Eine erste Möglichkeit des Eingreifens ergab sich auf Grund der Beobachtung von Heß und Ulmann[4]), daß die beim Abbau von Zellulose nach anschließender Methylierung auftretende destillierbare und kristallisierbare β-Hendekamethyl-cellotriose in wässeriger Lösung ebenfalls anomal niedrige Molekulargewichte zeigt. Hier lag ohne Zweifel eine niedermolekulare, chemisch einheitliche Substanz vor, so daß die erste der beiden Forderungen erfüllt war. Dagegen war die Molekülgröße noch zweifelhaft. Aus den Hydrolysenprodukten (je 1 Mol Methylalkohol und Tetramethylglukose, 2 Mol 2,3,6-Trimethylglukose) kann man außer der normalen Trisaccharidformel (I) auch die von Heß auf Grund des osmotischen Verhaltens zeitweilig diskutierte anhydrische Formel (II) aufbauen, in der die voneinander unabhängigen Bausteine durch starke Assoziationskräfte zusammengehalten werden sollen, so daß ein Trisaccharid vorgetäuscht wird:



I



II

[3]) Staudinger und Dreher, Liebigs Ann. Chem. **517**, 73 (1935); Staudinger, Kern und Herrera, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2346 (1935).

[4]) Heß und Ulmann, Liebigs Ann. Chem. **498**, 77 (1932).

Es war also unsere erste Aufgabe, auf nichtosmotischem Wege die Molekülgröße dieser Verbindung zu bestimmen, was auf zwei voneinander unabhängigen Wegen gelungen ist[5]).

1. Durch Bestimmung des Dialysenkoeffizienten nach Brintzinger[6]):

In einer eigens zur Bestimmung kleiner Substanzmengen entwickelten Apparatur[7]) wurde zunächst festgestellt, daß das von Brintzinger beobachtete Gesetz der umgekehrten Proportionalität von Dialysenkoeffizient (D) und der Wurzel des Molekulargewichts allenfalls bis zur Glukose gültig ist, daß aber schon bei den Di- und Trisacchariden und in noch stärkerem Maße bei deren Methylderivaten die Dialysengeschwindigkeit hinter den berechneten Werten zurückbleibt. Bei den Methylzuckern ist über ein breites Gebiet der reziproke Dialysenkoeffizient bereits direkt dem Molekulargewicht proportional.

Innerhalb dieses Rahmens stimmen nun die Werte für die methylierte Zellotriose und Raffinose über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich befriedigend überein. Gerade in dem Konzentrationsgebiet um 0,1 Proz., in dem Heß osmotisch die scheinbare Aufteilung in C_6-Bausteine beobachtet, wurde keinerlei Veränderung des Dialysenkoeffizienten festgestellt, so daß die Hendekamethyl-zellotriose dialytisch eindeutig als Trisaccharid anzusprechen ist.

Die beobachteten Werte sind in Tabelle I wiedergegeben:

Tabelle I.

	D beob.	Mol.-Gew.	$D \cdot \sqrt{M}$	$D \cdot M$
Methylalkohol	0,797	32	4,53	—
Äthylalkohol	0,673	46	4,54	—
Glyzerin	0,470	92	4,50	—
Glukose	0,312	180	4,18	56,2
Rohrzucker	0,204	342	3,75	70,0
Laktose	0,198	342	3,66	67,8
Raffinose	0,137	504	3,07	69,1
1 β,2,3,6-Tetramethylglukose	0,235	236	3,61	55,5
2,3,4,6-Tetramethylglukose	0,230	236	3,53	54,3
β-Pentamethyl-glukose	0,216	250	3,41	54,0
β-Oktamethyl-zellobiose	0,127	454	2,70	57,6
β-Hendekamethyl-zellotriose	0,083	658	2,23	54,6
Hendekamethyl-raffinose	0,090	658	2,31	59,2

2. Durch partiellen Abbau. Zwischen Formel I und II kann man auch auf Grund der partiellen Hydrolyse unterscheiden. In I ist die glykosidische Methylgruppe an einen trimethylierten Glukoserest, in II an Tetramethyl-glukose gebunden. Bei partieller Hydrolyse von I unter Erhaltung der methylglykosidischen Gruppe kann also nur 2,3,6-Trimethyl-β-methyl-glukosid bzw. bei Spaltung in dem in der Formel angegebenen Sinne zwischen dem 2. und 3. Glukoserest, 2,3,6,2',3',6' - Hexamethyl - β - methylzellobiosid (III) entstehen. Aus II müßte entsprechend nach Aufspaltung der Anhydrobrücken β-Pentamethylglukose und, falls eine Addition des Anhydrids an die Pentamethyl-glukose zum Cellobiose-derivat überhaupt möglich ist, ausschließlich Oktamethylcellobiose gebildet werden. Die experimentelle Durchführung dieses Gedankenganges ergab bei der Aufarbeitung eines bei 46 Proz. Gesamtspaltung abgebrochenen Hydrolysenversuches auf nicht reduzierende Spaltprodukte ausschließlich die Formel I entsprechenden Verbindungen, so daß die Kettenformel auch chemisch eindeutig bewiesen war.

Da andrerseits an den osmotischen Messungen von Heß und Ulmann nicht gezweifelt werden konnte, war damit erstmals das Auftreten des angenommenen osmotischen Anomalie-Effektes einwandfrei nachgewiesen und das Zelluloseproblem als solches gelöst. Außerdem war die weitere Untersuchung wesentlich erleichternde Vermutung bestätigt, daß der neue Effekt unabhängig von der hochmolekularen Natur der Zellulose ist und auch von niedermolekularen Substanzen gegeben wird.

Es lag nun nahe, daß sich auch andere methylierte Trisaccharide osmotisch anomal verhalten würden. Es wurde daher anschließend auch die für die dialytischen Messungen benötigte Hendekamethyl-raffinose in dieser Richtung untersucht. Sie bot gegenüber der methylierten Zellotriose den

[5]) Ein dritter Beweis für Formel I wurde von Freudenberg (Liebigs Ann. Chem. **498**, 41, 1932) durch Synthese der α-Hendekamethyl-cellotriose gegeben, doch wurde diesem wegen der erzielten geringen Ausbeute von Heß keine absolute Beweiskraft eingeräumt.

[6]) Brintzinger, Z. anorg. Chem. **196**, 33 (1931).

[7]) Klages, Liebigs Ann. Chem. **520**, 85 (1935).

großen Vorteil, daß nie an ihrer Konstitution bzw. Molekülgröße gezweifelt wurde. Insbesondere konnte bei dem Fehlen einer methylglykosidischen Gruppe bereits aus den Produkten der totalen Hydrolyse (je 1 Mol Tetramethyl-fruktose, Tetramethyl-galaktose und 2,3,4-Trimethyl-glukose) keine Formel II entsprechende anhydrische Formel aufgestellt werden, so daß beide oben angeführten Kriterien befriedigend erfüllt waren.

Trotz der niedrigen kryoskopischen Konstante des Wassers haben wir uns bei den osmotischen Messungen wegen Fehlens einer geeigneten anderweitigen Apparatur für die kryoskopische Methode entschieden. Die Messungen wurden in einer im hiesigen physikalisch-chemischen Institut entwickelten Apparatur[8]) ausgeführt und gaben trotz einiger methodischer Schwierigkeiten, die hauptsächlich durch das Schäumen der Lösung bei der vorgesehenen Luftrührung bedingt waren, gut übereinstimmende Werte, wobei die beobachteten Gefrierpunkte mindestens $^1/_2$ Stde. konstant blieben.

In Tabelle II sind die erzielten Ergebnisse für Methyl-zellotriose, Methyl-raffinose sowie für das als Vergleichssubstanz dienende 2,3,6-Trimethyl-β-methylglukosid wiedergegeben:

Tabelle II.

		2,3,6-Trimethyl-β-methyl-glukosid		Hendeka-methyl-[1])			
				zellotriose	raffinose		
		1. Vers.[2])	2. Vers.	1. Vers.	1. Vers.	2. Vers.	3. Vers.
Molekulargewicht		236		658	658		
1. Messung	$\Delta t \cdot 10^4$	159	246	108	81	102	180
	Konz. in Gew.-Proz.	0,176	0,290	0,358	0,252	0,223	0,435
	Mol.-Gew. gef.	206	220	617	577	413	450
2. Messung	$\Delta t \cdot 10^4$	73	157	kein	65	94	123
	Konz. in Gew.-Proz.	0,085	0,209	Gleich-	0,192	0,218	0,251
	Mol.-Gew. gef.	218	247	gew.	548	432	380
3. Messung	$\Delta t \cdot 10^4$	kein	68	kein	46[3])	60[3])	kein
	Konz. in Gew.-Proz.	Gleich-	0,079	Gleich-	0,093	0,106	Gleich-
	Mol.-Gew. gef.	gew.	216	gew.	375	326	gew.
4. Messung	$\Delta t \cdot 10^4$	—	—	29	18	25	kein
	Konz. in Gew.-Proz.	—	—	0,037	0,030	0,033	Gleich-
	Mol.-Gew. gef.	—	—	238	310	245	gew.

[1]) Bei diesen Substanzen wurden sämtliche Versuche (mit Ausnahme von Versuch 1 der Raffinose, der auch deutlich höhere Werte liefert) in $n \cdot 10^{-5}$-Salzsäure ausgeführt, um mit Sicherheit das die scheinbare Dissoziation begünstigende saure p_H zu haben. Die Eigendepression der Salzsäure kann vernachlässigt werden.

[2]) Die Messungen wurden jeweils in Reihen wachsender Verdünnung ausgeführt, die in den senkrechten Reihen untereinander angeordnet sind.

[3]) In diesen Fällen wurde eine etwa 20 Minuten dauernde Temperaturkonstanz beobachtet, nach Entnahme der Probe stellte sich jedoch die Temperatur nicht mehr auf einen konstanten Endwert ein, da bereits zuviel Flüssigkeit übergeschäumt war.

Die erhaltenen Werte zeigen ein völlig gleichartiges Verhalten der beiden Trisaccharide, das, in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Heß und Ulmann an der methylierten Zellotriose, in dem charakteristischen Konzentrationsbereich um 0,1 Proz. ein Absinken des scheinbaren Molekulargewichts auf ein Drittel des wirklichen Wertes ergibt.

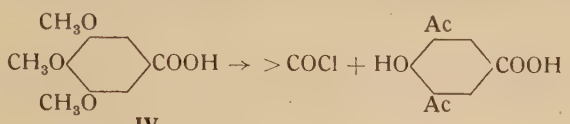
Durch diesen Befund war der Anomalie-Effekt auch konstitutionell von der Zellulose gelöst, doch konnte es sich noch um einen speziellen Kohlehydrat-Effekt handeln. Für die weitere Untersuchung war es daher erforderlich, zu zeigen, daß sich im Sinne unserer Arbeitshypothese auch andere Moleküle ähnlicher Bauart osmotisch anomal verhalten.

4. Untersuchung von Poly-depsiden.

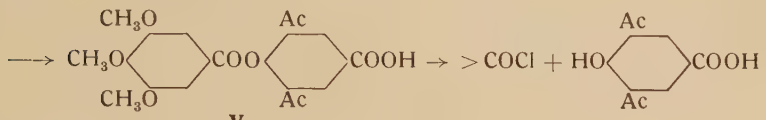
Als bestgeeignete Verbindungsklasse für derartige Versuche erschienen die Depside, die sich einerseits mit Hilfe der von E. Fischer[9]) entwickelten Methoden bequem darstellen lassen, anderseits in der Molekülform den Kohlenhydraten so ähnlich sind, daß bei Richtigkeit unserer Arbeitshypothese ein Auftreten des Effektes zu erwarten war. Da die vor allem benötigten Verbindungen mit 3 und mehr Ringgliedern bisher nur spärlich beschrieben sind, wurden sämtliche untersuchten Substanzen zuvor synthetisiert, was

[8]) G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A **151**, 433 (1930).

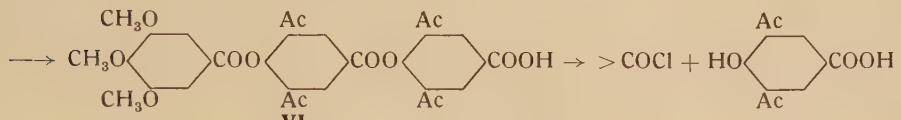
[9]) E. Fischer, M. Bergmann und E. Lipschitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 45 (1918).



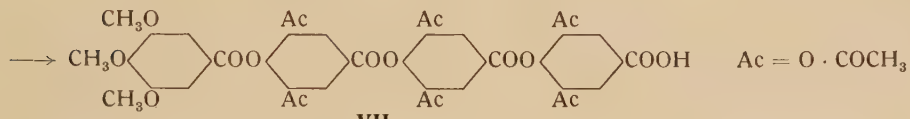
IV



V

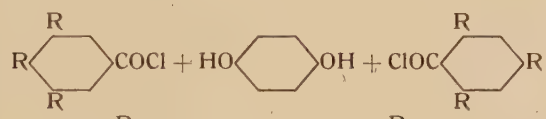


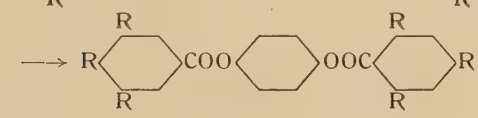
VI



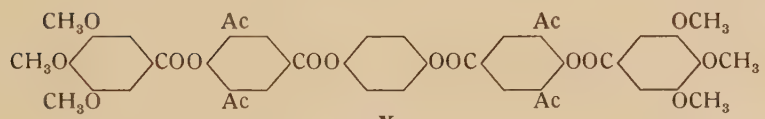
VII

Ac = O · $COCH_3$

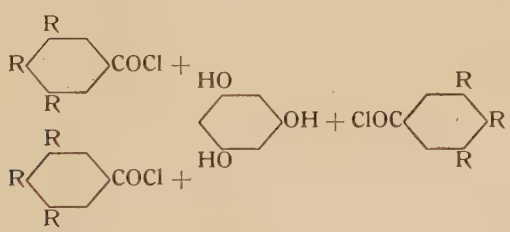


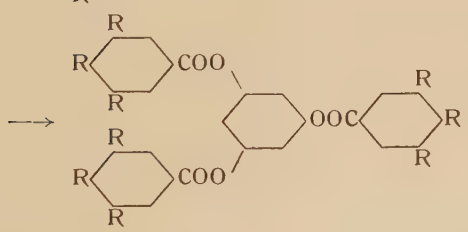


VIII: R = OCH_3
IX: R = O · $COCH_3$

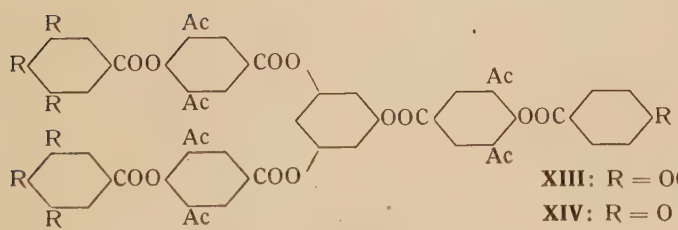


X





XI: R = OCH_3
XII: R = O · $COCH_3$



XIII: R = OCH_3
XIV: R = O · $COCH_3$

weiterhin den Vorteil bot, daß alle gleichartig aufgebaut werden konnten. Bei der Auswahl der Verbindungen gingen wir von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Wurden zur Erhöhung der Löslichkeit und zur Erzielung einer größeren Ähnlichkeit mit den Kohlenhydraten ausschließlich Gallussäurederivate verwandt. 2. Wurden, um in den eine größere kryoskopische Konstante aufweisenden organischen Lösungsmitteln arbeiten zu können, und um auch evtl. elektrolytische Dissoziationen der phenolischen OH-Gruppen mit Sicherheit auszuschließen, sämtliche freien OH-Gruppen mit Methyl- oder Azetylgruppen besetzt, und 3. haben wir in den Di-, Tri- und Tetragallussäurederivaten sowohl Methyl als auch Azetylgruppen eingeführt, um nach Art der Endgruppenbestimmung das Molekulargewicht eindeutig ermitteln zu können.

Im ganzen wurden 10 verschiedene Verbindungen aufgebaut, deren Synthese und Konstitution aus den folgenden Formeln (IV—XIV) leicht ersichtlich sind. In den Verbindungen XI—XIV wurde erstmals das Bauprinzip der Kohlenhydrate verlassen, um zu sehen, welchen Einfluß die Verzweigung auf den Perlschnureffekt ausübt.

Mit Ausnahme der beiden letzten Verbindungen mit einem Molekulargewicht von mehr als 1000 waren sämtliche Substanzen gut kristallisierende Körper, die untereinander Schmelzpunktsdepressionen gaben, so daß das Vorliegen chemisch einheitlicher Individuen gesichert war.

Das Molekulargewicht ergab sich aus der eindeutig und in guter Ausbeute verlaufenden Synthese, aus den Methoxyl- und Azetylwerten (bzw. bei den Di- bis Tetragallussäurederivaten aus dem Verhältnis beider) und bei Verbindung IV—VII durch Titration der freien Karboxylgruppe. Bei den übrigen Substanzen ergab die gleiche Titration die weitgehende Abwesenheit der zur Synthese verwandten Säuren.

Es lagen also einheitliche und in ihrer Molekülgröße sicher bekannte Verbindungen vor, die sich für die geplanten osmotischen Versuche eigneten. Diese wurde in einer Beckmann-Apparatur ausgeführt, die, namentlich im Hinblick auf die Verwendung hygroskopischer Lösungsmittel, gegenüber der üblichen etwas modifiziert wurde und beim Arbeiten im temperaturkonstanten Raum als Mittel mehrerer Messungen eine Fehlergrenze von nahezu $\pm$ 0,001° erreichte[10]).

Die Messungen wurden in den drei Lösungsmitteln Dioxan, Eisessig und Bromoform ausgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle III bis V wiedergegeben.

[10]) Liebigs Ann. Chem. **541**, 25 (1939).

Die Ergebnisse entsprechen im wesentlichen den Erwartungen. In Dioxan und Eisessig sind auch hier die Gefrierpunktsdepressionen zu groß, und das Molekulargewicht sinkt in verdünnter Lösung wie bei den Trisacchariden auf das durchschnittliche Bausteingewicht herab. Ebenfalls wie bei den Kohlenhydraten treten in konzentrierterer Lösung über ein breites Konzentrationsgebiet konstante Zwischenstufen des scheinbaren Molekulargewichts auf, die in einfachen Zahlenverhältnissen sowohl zum wirklichen als auch zum Durchschnittsmolekulargewicht eines Ringgliedes stehen.

Die Depside geben den Effekt in noch stärkerem Maße als die Kohlenhydrate. Insbesondere treten die Zwischenstufen z. T. schon in hoher Konzentration auf, wo diese noch das normale Molekulargewicht zeigen. Dadurch wird der Absolutwert der Abweichung von der Theorie erheblich größer, als er je in der Zellulosereihe beobachtet wurde, und erreicht in einem, nicht in der Tabelle wiedergegebenen Fall in 5 proz. Lösung nahezu 0,5°, liegt also weit außerhalb jeder Fehlergrenze.

Interessant ist weiterhin das Verhalten der verzweigten Moleküle XI—XIV, die den Perlschnureffekt überhaupt nicht oder nur in deutlich geringerem Maße zeigen, unter Umständen aber auch bis zum Durchschnittsmolekulargewicht eines Bausteins „dissoziieren" können. Es scheint sich hier also nur um graduelle, nicht um prinzipielle Unterschiede zu handeln.

Diesem Verhalten in Dioxan und Eisessig gegenüber wurde in Bromoform, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Kohlenhydraten[11]), in allen untersuchten Fällen das normale Molekulargewicht erhalten.

In einer letzten Versuchsreihe wurde schließlich noch nachgewiesen, daß der beobachtete Effekt nicht durch bekannte methodische Fehler bedingt sein konnte. Hierbei wurden auf Grund der in der Originalarbeit[12]) angeführten Argumente folgende Möglichkeiten ausgeschlossen:

1. Verunreinigungen des Lösungsmittels.
2. Abscheidung von Mischphasen.
3. Irreversible Substanzänderungen (Verkrackung oder Solvolyse).
4. Elektrische oder Radikaldissoziation.
5. Nicht ideale Verdünnung.

[11]) K. H. Meyer und Hopf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 790 (1930).

[12]) Liebigs Ann. Chem. **541**, 37 (1939).

Tabelle III. Messungen in Dioxan.

Substanz		Konzentrationen in Gew.-%[1]					
		1,0	0,5	0,25	0,10	0,05	0,025
IV M = 212	$\Delta t \cdot 10^3$ M gef. M/x ber.	—	102 232 ± 2% M/1 = 212	52—53 236 ± 3% M/1 = 212	—	—	—
V M = 448	Desgl.	115—116 412 ± 2% M/1 = 448	—	29 410 ± 5% M/1 = 448	11 432 ± 15% M/1 = 448	—	—
VI M = 684	Desgl.	154 308 ± 1% M/2 = 342	80 297 ± 2% M/2 = 342	38 313 ± 5% M/2 = 342	17 280 ± 10% —	11 216 ± 10% M/3 = 228	—
VII M = 920	Desgl.	—	50 475 ± 3% M/2 = 460	25—27 456 ± 6% M/2 = 460	13 366 ± 10% —	11 216 ± 10% M/4 = 230	—
VIII M = 498	Desgl.	—	—	—	15[2]) 306 ± 10% —	9—10 250 ± 15% M/2 = 249	7 170 ± 15% M/3 = 166
IX M = 666	Desgl.	—	75 313 ± 2% M/2 = 333	36—37 325 ± 6% M/2 = 333	18 260 ± 8% —	13 185 ± 12% M/3 = 222	—
X M = 970	Desgl.	—	—	24 495 ± 6% M/2 = 485	12—13 380 ± 10% —	12 198 ± 10% M/5 = 194	6—7 185 ± 15% M/5 = 194
XI M = 708	Desgl.	67 708 ± 2% M/1 = 708	27 880 ± 5% M/1 = 708	—	6—7 732 ± 15% M/1 = 708	—	—
XII M = 960	Desgl.	107[3]) 890 ± 1% M/1 = 960	26 913 ± 5% M/1 = 960	—	5 950 ± 20% M/1 = 960	—	—
XIII M = 1416	Desgl.	—	22 1080 ± 7% —	—	6 790 ± 20% M/2 = 708	4 600 ± 30% M/2 = 708	—
XIV M = 1668	Desgl.	—	12 1980 ± 12% M/1 = 1668	6—7 1830 ± 20% M/1 = 1668	—	1—2 > 1600 M/1 = 1668	—

[1]) Die tatsächlichen Konzentrationen schwanken um etwa ± 10 Proz. um die hier angegebenen Mittelwerte. Die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen sind auf Grund der Beziehung $\Delta t/c$ = konst. auf diese Mittelwerte umgerechnet.

[2]) Die Lösung trübte sich während der Messung infolge beginnender Kristallisation. Doch erfolgte diese so langsam, daß die Werte im allgemeinen reproduzierbar waren.

[3]) In 2proz. Lösung gemessen, nicht umgerechnet.

5. Der Übergang zwischen den „Dissoziationsstufen".

Bei Annahme einer echten Dissoziation hätte sich der Übergang zwischen den verschiedenen Molekulargewichtsstufen nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz über ein Konzentrationsgebiet von etwa 2 Zehnerpotenzen erstrecken müssen. Wie jedoch bereits aus den Tabellen hervorgeht, erfolgt dieser Übergang innerhalb viel engerer Konzentrationsschwankungen. Hier liegt ohne Zweifel ebenfalls ein neuartiges Verhalten vor.

Die Untersuchung wurde anfangs dadurch erschwert, daß die Depside in Dioxan gerade in dem Übergangsgebiet unregelmäßige Molekulargewichte geben, die von der Lösungstemperatur oder der seit der Lösung verflossenen Zeit abhängig sind. Es handelt sich hier um ähnliche Verzögerungseffekte bei der Einstellung des endgültigen Lösungszustandes, wie sie auch Heß und Ulmann[12a]) an Zellulosederivaten in Eisessig beobachten. Hier erfolgt nach entsprechender Verdünnung die Umwandlung in den Zustand stärkerer „Dissoziation" viel leichter, wenn die Lösung früher bereits einmal diesen Zustand durchlaufen hat und anschließend wieder konzentriert wurde. Man kann also direkt durch eine Art „Impfung" den Übergang zwischen den Molekulargewichtsstufen auslösen.

[12a]) Heß und Ulmann, Liebigs Ann. Chem. **504**, 81 (1933); Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 134 (1935) u. a.

Tabelle IV. Messungen in Eisessig.

Substanz		Konzentrationen in Gew.-%[1]					
		1,0	0,5	0,25	0,10	0,05	0,03
V M = 448	$\Delta t \cdot 10^3$ M gef. M/x ber.	75—80 505 ± 3% M/1 = 448	36 540 ± 4% M/1 = 448	18 540 ± 7% M/1 = 448	8—9 460 ± 10% M/1 = 448	—	—
Va[2]) M = 532	Desgl.	57—58 680 ± 3% M/1 = 532	30 650 ± 5% M/1 = 532	19 510 ± 7% M/1 = 532	7—8 520 ± 15% M/1 = 532	—	—
VI M = 684	Desgl.	—	28 700 ± 4% M/1 = 684	15—16 630 ± 10% M/1 = 684	8—9 460 ± 15% M·2/3 = 456	7—8 260 ± 15% M/3 = 228	5 230 ± 20% M/3 = 228
VII M = 920	Desgl.	—	—	—	14—15 270 ± 10% —	8—9 230 ± 15% M/4 = 230	5 230 ± 20% M/4 = 230
VIII M = 498	Desgl.	—	—	—	8[3]) 490 ± 15% M/1 = 498	4[3]) 490 ± 30% M/1 = 498	2—3[3]) 430 ± 50% M/1 = 498
IX M = 666	Desgl.	—	—	—	—	—	5[3]) 235 ± 20% M/3 = 222
XI M = 708	Desgl.	—	—	15—16 630 ± 10% M/1 = 708	—	< 2 > 650 M/1 = 708	—
XII M = 960	Desgl.	—	—	10 970 ± 10% M/1 = 960	—	1—2 > 800 M/1 = 960	—
XIII M = 1416	Desgl.	59 663 ± 3% M/2 = 708	30 650 ± 5% M/2 = 708	13 750 ± 10% M/2 = 708	6 650 ± 20% M/2 = 708	6 290 ± 20% —	4[4]) 215 ± 30% M/7 = 202
XIV M = 1668	Desgl.	—	—	21 460 ± 5% M·2/7 = 478	8—9 460 ± 12% M·2/7 = 478	8 245 ± 15% M/7 = 239	—

[1]) Vgl. Tabelle III, Anm. 1. — [2]) Va = Pentazetyl-digallussäure. — [3]) Vgl. Tabelle III, Anm. 2.
[4]) In 0,022proz. Lösung, nicht umgerechnet.

Tabelle V. Messungen in Bromoform.

Substanz		Konzentrationen in Gew.%		
		0,10	0,05	0,025
IV M = 212	$\Delta t \cdot 10^3$ M gef.	65—75 206±10%	—	—
VIII M = 498	Desgl.	29 498±5%	—	6—7 550±20%
IX M = 666	Desgl.	—	11 660±10%	—
X M = 970	Desgl.	—	7—8 960±15%	4 900±30%
VII M = 920	Desgl.	—	—	4 900±30%

Diese Verzögerungseffekte verschwinden in der Depsidreihe beim Übergang zu Eisessig als Lösungsmittel vollkommen, und es wurden stets streng reproduzierbare Werte erhalten, so daß eine eingehende Untersuchung möglich war. Hier zeigte sich nun, daß der Übergang zwischen den Zuständen hohen und niederen „Molekulargewichts" so schnell erfolgt, daß in dem Übergangsgebiet der osmotische Druck innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Man kann direkt von einem osmotischen Umwandlungsdruck zwischen 2 Lösungszuständen sprechen, der bei den von uns untersuchten Substanzen bei etwa 30—40 mm Hg liegt.

In Fig. 1 und 2 sind zwei derartige Übergänge wiedergegeben[13]).

Besonders in Fig. 1, wo das scheinbare Molekulargewicht von $^1/_2$ auf $^1/_7$ des wirklichen Wertes abfällt, bleibt der osmotische Druck beim Verdünnen auf nahezu das 4fache innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Wenn auch anzunehmen

[13]) Bei der gewählten logarithmischen Wiedergabe ordnen sich die einem bestimmten Molekulargewicht entsprechenden Werte auf den um 45° geneigten Geraden an. Die dünnen Linien entsprechen einer Fehlergrenze von ± 0,001°.

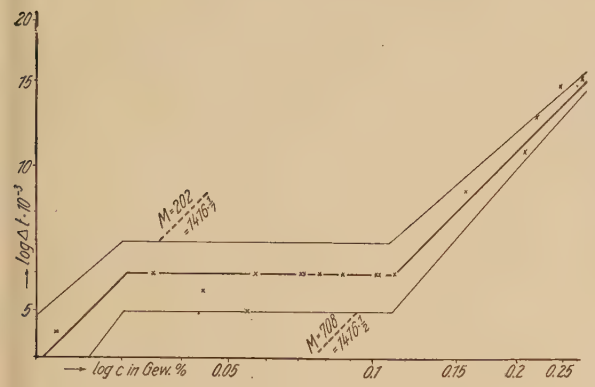


Fig. 1. XIII in Eisessig. M = 1416.

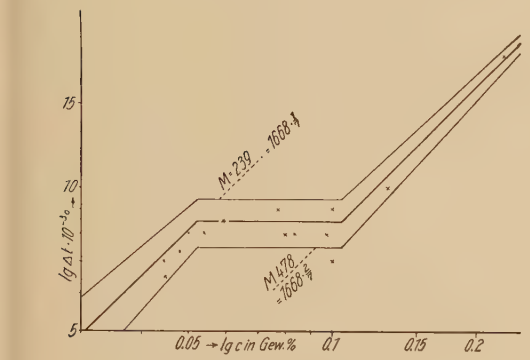


Fig. 2. XIV in Eisessig. M = 1668.

ist, daß sich die Werte den hier idealisiert gezeichneten Kurven nur annähern und die Ecken in Wirklichkeit abgerundet werden müssen, so weichen diese Kurven doch weit außerhalb der Fehlergrenzen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz ab und nähern sich vielmehr den beim Übergang von Aggregatzuständen beobachteten Kurven, z. B. dem p/v-Diagramm einer Flüssigkeit während der Verdampfung, wo ebenfalls völlige Konstanz des Dampfdruckes herrscht. Auch die oben beschriebenen Verzögerungs- und Impfeffekte stimmen mit dem Bild eines scheinbaren Phasenüberganges überein.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die beschriebenen Versuche ergeben im wesentlichen eine Bestätigung der oben angeführten Arbeitshypothese. Sämtliche untersuchten Substanzen zeigen unabhängig von ihrer Konstitution den Perlschnureffekt, dessen reale Existenz damit als gesichert angesehen werden kann, und der bereits jetzt charakteristische Gesetzmäßigkeiten erkennen läßt. Diese kann man nach dem bisherigen Stand der Untersuchung etwa zu folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Perlschnurmoleküle verhalten sich osmotisch anomal, wenn sie mindestens 3 Ringglieder in gerader Anordnung enthalten. Dementsprechend geben die verzweigten Moleküle erst dann den Effekt, wenn sie, wie die siebengliedrigen Verbindungen XIII und XIV, in den Seitenketten mit dem Zentralkern zusammen je drei Ringglieder besitzen.

2. Der Perlschnureffekt ist abhängig vom Lösungsmittel und wird allgemein nicht in Bromoform gegeben. Es ist möglich, daß diese Ausnahmestellung des Bromoforms auf sein großes Molekulargewicht zurückzuführen ist, das als einziges das mittlere Bausteingewicht wesentlich übersteigt. Man kann sich vorstellen, daß sich in diesem Falle die einzelnen Ringglieder nicht mehr osmotisch selbständig verhalten können. Diese Annahme würde gleichzeitig erklären, warum Paraffinmoleküle mit kleinen Bausteinen in keinem Lösungsmittel den Perlschnureffekt zeigen.

3. Der Effekt ist konzentrationsabhängig, und zwar wird in konzentrierter Lösung das wirkliche Molekulargewicht gegeben (wegen Schwerlöslichkeit häufig nicht verwirklicht), das beim Verdünnen über charakteristische, in einem gewissen Konzentrationsgebiet konstante Zwischenstufen auf das Durchschnittsmolekulargewicht eines Ringgliedes absinkt. Die Höhe der Zwischenstufen ist weitgehend vom Lösungsmittel abhängig. So beträgt sie z. B. bei VII in Dioxan $^1/_2$ und in Eisessig $^2/_3$ des wirklichen Molekulargewichts. Durch diese eigenartige unstetige Konzentrationsabhängigkeit steht der Effekt in scharfem Gegensatz zu den Beobachtungen von Meyer und Lühdemann[14]) und auch von G. V. Schultz[15]), die an einigen Kettenmolekülen ebenfalls zu niedrige Molekulargewichte feststellten, die sich jedoch stetig mit der Konzentration änderten und gerade in verdünnter Lösung dem wirklichen Molekulargewicht als Endwert zustreben. Hier handelt es sich ohne Zweifel um Wechselwirkungen zwischen Substanz und Lösungsmittel.

4. Die Übergänge zwischen den verschiedenen „Dissoziationsstufen" erfolgen unter konstantem osmotischem Druck, erleiden leicht Verzögerungen und werden durch Impfen ausgelöst. Sie stehen damit in scharfem Gegensatz zu den eigentlichen Dissoziationsreaktionen und ähneln in ihrem

[14]) Meyer und Lühdemann, Helv. chim. Acta **18**, 307 (1935).
[15]) G. V. Schultz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

äußeren Habitus weitgehend den Übergängen zwischen zwei Aggregatzuständen.

Eine Erklärung des Perlschnureffektes kann zur Zeit noch nicht gegeben werden, da bei der Neuartigkeit der Erscheinungen noch zu wenig Tatsachenmaterial vorliegt, um eine umfassende Theorie aufstellen zu können. Am naheliegendsten ist noch die Annahme, daß sich in den Perlschnurmolekülen die einzelnen Ringglieder auch kinetisch so verhalten, als ob sie, oder Gruppen von ihnen, selbständige Moleküle wären. Doch sprechen auch zahlreiche Gründe, namentlich thermodynamischer Art, dagegen. Es soll daher vor Beibringung neuen experimentellen Materials von eingehenderen Deutungsversuchen abgesehen werden.

Eine weitere Klärung der Verhältnisse wird vor allem in zwei Richtungen erwartet:

1. In der Heranziehung immer weiterer Substanzgruppen. Hier soll gezeigt werden, bis zu welcher Grenze die angenommene Abhängigkeit des Effekts von der Molekülform und auch vom Molekulargewichtsverhältnis des Lösungsmittels vom Molekülbaustein gültig ist, d. h. ob das Perlschnurprinzip tatsächlich in größerem Umfang erfüllt ist.

2. In einer eingehenden Untersuchung der Zwischenstufen und ihres eigenartigen Übergangs ineinander. Der einzige Anhaltspunkt besteht bisher in der Ähnlichkeit mit einem Phasenübergang, und es muß daher auch hier zunächst gezeigt werden, wieweit diese Analogie tatsächlich verwirklicht ist.

In beiden Richtungen geplante Untersuchungen wurden durch die Zeitumstände verhindert bzw. stark verzögert. Sie sollen nach Eintreten besserer Arbeitsbedingungen sofort in Angriff genommen werden, und ich bitte daher, mir vorläufig noch dieses Arbeitsgebiet zu überlassen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorst.: Prof. Dr. G. Scheibe).

Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyaninen, II.*)

Von F. Katheder (München).

(Eingegangen am 5. Juni 1940)

Die Beeinflussung der Fluoreszenz reversibel polymer gelöster fluoreszierender Monomethinzyanine durch Fremdstoffzusätze.

I. Wasserstoffionenkonzentration und Fluoreszenz von Pseudo-Isozyanin-diäthylchlorid und Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid.

Die p_H-Abhängigkeit der Fluoreszenz dieser Verbindungen ist je nach der Konzentration ihrer Lösungen voneinander mehr oder weniger verschieden. Bei Pseudo-Isozyanin-diäthylchlorid wurden die Versuche nur bei einer Konzentration vorgenommen, bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen.

Bei einer Farbstoffkonzentration $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter bei Farbstoff F_2 ist die absolute Fluoreszenzintensität äußerst gering; es war daher notwendig, mit größeren Intensitäten der Einstrahlung zu arbeiten, um einwandfreie Meßergebnisse zu erzielen. Für diese Messungen wurde deshalb nur das Filter R 4 (siehe Filteranordnung der Meßapparatur) verwendet. Dies ändert im wesentlichen an den Messungen nichts; um aber vergleichbare Meßergebnisse zu erhalten, wurde auch bei den höheren Farbstoffkonzentrationen von Farbstoff F_2 der gleiche Einstrahlungsbereich zur Erregung der Fluoreszenz verwendet.

Als erstes seien die Ergebnisse am Farbstoff F_2, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. angeführt (Fig. 15). Die

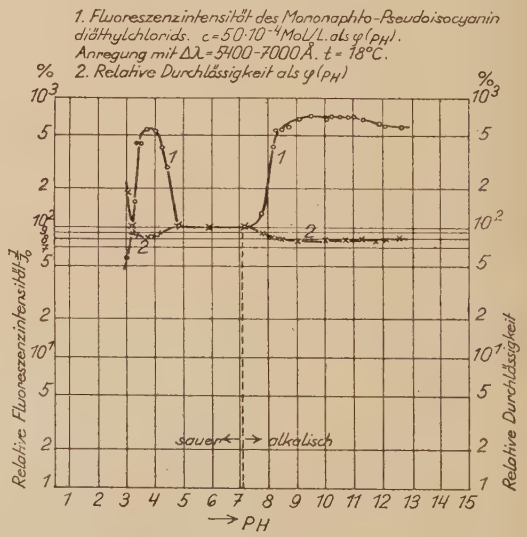


Fig. 15

*) Teil I, Kolloid-Z. **92**, 299 (1940).

Fluoreszenz dieser sehr verdünnten Lösung ist immer noch eine schwache echte Resonanzfluoreszenz, zugleich auch im wesentlichen eine Raumfluoreszenz, ähnlich der monomerer Lösungen von Chinolinrot. Die Tatsache der Resonanzfluoreszenz zeigt, daß immer noch polymere Moleküle in der Lösung vorliegen, wenn auch von sehr geringer Größe gegenüber denen hochviskoser Lösungen, wie die nur sehr kleine Zähigkeit der Lösungen schließen läßt. Die Fluoreszenzintensität solcher Lösungen im Verhältnis zu der höher konzentrierter Lösungen geht durch Extrapolation aus der Kurve der Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenz hervor. Eine Konzentrationsauslöschung findet noch nicht statt. Die vorliegenden Messungen wurden noch in Glasküvetten ausgeführt; dabei konnte die Beobachtung gemacht werden, daß die Fluoreszenzintensität einer völlig neutralen Lösung von $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. keine zeitliche Konstanz aufweist, im Gegensatz zu den konzentrierteren Lösungen. So nimmt z. B. die Intensität im Verlauf einer Stunde um etwa 10 Proz. zu, nach etwa 24stündigem Stehen kann eine Fluoreszenzerhöhung bis zu 30—35 Proz. festgestellt werden. Die Ursache — dies sei hier schon vorweggenommen — liegt in der großen Empfindlichkeit der Fluoreszenz auf OH^--Ionen. Diese zeitlichen Änderungen der Fluoreszenz werden verursacht durch allmähliches Herauslösen von Alkali aus den Wänden der Glasküvetten. Für weitere Messungen dieser Art empfiehlt es sich daher, nur Quarzküvetten zu verwenden. Aus diesem Grunde mußte daher auch die Vergleichslösung während der Messungen öfters erneuert werden.

Aus der Fig. 15 geht hervor, daß schon sehr geringe Mengen an H^+-Ionen genügen, um die Fluoreszenzintensität gewaltig ansteigen zu lassen. Der Beginn der Fluoreszenzsteigerung entspricht einem $p_H = \sim 5$, also einer Wasserstoffionenkonzentration von nur $\sim 10^{-5}$ mol/Ltr. Die Intensität erreicht im Maximum der Kurve links vom Neutralpunkt einen Wert von über 600 Proz., also eine 6—7fache Überhöhung der Intensität einer neutralen Lösung. Für das Fluoreszenzmaximum läßt sich das Verhältnis der molaren H^+-Ionenkonzentration zur Farbstoffkonzentration angeben zu: $a = \sim 1:5$, also 1 Mol H-Ionen auf 5 Mole Farbstoff.

Noch wesentlich empfindlicher reagiert aber der Farbstoff auf OH^--Ionen. Schon geringste Spuren von OH^- bewirken hier einen noch etwas kräftigeren Anstieg der Fluoreszenzintensität als bei Zugabe von H^+-Ionen. Die Fluoreszenz bleibt dann über einen weiten Bereich der OH-Ionenkonzentration ziemlich konstant, um dann bei $p_H = \sim 11$ etwas abzusinken. Wir kommen auf diese Erscheinung noch später zurück.

Zur Erklärung dieses kräftigen Fluoreszenzanstieges bei Zugabe von H^+- bzw. OH^--Ionen kann eine Art Aussalzwirkung herangezogen werden, wobei es sich aber keineswegs etwa um eine Auskristallisation handelt. Das H^+-Ion und OH^--Ion sind beide starke Elektrolyte, die in wässerigen Lösungen sich stark hydratisieren und dabei dem gelösten Farbstoff eine Menge Lösungsmittelmoleküle entziehen können.

Begünstigt wird dieser Vorgang durch den hydrophoben Charakter der Kohlenwasserstoffreste der Farbstoffmoleküle, während die ionogenen hydrophilen Stellen der Moleküle hierbei hemmend wirken. Die Wasserentziehung hat dann eine Aggregation der Farbstoffmoleküle zu größeren Komplexen zur Folge und damit verstärkte Fluoreszenz. Für eine solche Aggregation zu höher polymerisierten Molekülkomplexen in der Lösung sprechen auch erstens die beobachtbare Zunahme der Zähigkeit bei H^+- oder OH^--Ionenzusatz und ferner vor allem die ebenfalls in Fig. 15 beigefügte Absorptionskurve. Die Farbänderung der Lösung zeigt sich in einer intensiven Vertiefung der Farbe, das entspricht einer Erhöhung der effektiven Farbstoffkonzentration. Man ersieht aus dem Verlauf der Gesamtabsorption in Abhängigkeit vom p_H, daß die wasserentziehende Wirkung des OH^--Ions etwas größer ist als die vom H^+-Ion, wie die geringere Durchlässigkeit im alkalischen Bereich des p_H zeigt. Das Verständnis der hier sich abspielenden Vorgänge erfordert ein näheres Eingehen auf die innere Struktur dieser Lösungen. Wir hatten früher schon erwähnt, daß in allen polymerisierten Lösungen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülgrößen besteht, das je nach der Farbstoffkonzentration mehr oder weniger zugunsten der größeren Molekülkomplexe verschoben ist. Sicher ist, daß das Einzelmolekül von Farbstoff F_1 bzw. von Farbstoff F_2 nicht fluoreszenzfähig ist. Eine neutrale Lösung von F_2 $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. enthält vermutlich schon sehr viele Einzelmoleküle. Schon von H. Ecker[41]) wurde gezeigt, daß der Mononaphto-Farbstoff bei so geringen Farbstoffkonzentrationen zum größten Teil nur mehr in bimolekularer Form vorliegt.

[41]) H. Ecker, Diss. (Technische Hochschule München 1939).

Daraus läßt sich aber auch schließen, daß die Anzahl monomerer Moleküle eine sehr beträchtliche sein muß. Aus dieser Tatsache erklärt sich daher die geringe Fluoreszenzfähigkeit solcher Lösungen. Die Erhöhung der effektiven Farbstoffkonzentration durch die wasserentziehende Wirkung der zugefügten Ionen bewirkt eine Zusammenlagerung der Einzelmoleküle zu größeren hochpolymeren Komplexen. Wie weit auch die schon vorhandenen polymeren Moleküle imstande sind, durch weitere Polymerisation sich zu vergrößern, kann nicht entschieden werden. Die Emmission einer solchen verdünnten neutralen Lösung von F_2 besteht praktisch nur in einer ziemlich intensiven Blaufluoreszenz, ähnlich der Fluoreszenz sehr verdünnter Lösungen von F_1 und einer nur sehr geringen Resonanzfluoreszenz im gelben Spektralgebiet (das schmale polymere Absorptionsband ist noch schwach sichtbar). Die mit H^+- oder OH^- versehenen Lösungen zeigen aber eine intensive Resonanzbande der Fluoreszenz, genau an der gleichen Stelle wo der Absorptionsstreifen liegt. Es handelt sich also bei dieser durch die Aggregierung hervorgerufenen starken Fluoreszenz um die gleiche Erscheinung, wie sie auftritt, wenn man von sehr verdünnten nicht polymeren Lösungen durch allmähliche Konzentrationssteigerung zu hochpolymeren Lösungen fortschreitet. Über den Mechanismus dieser Polymerisationsvorgänge läßt sich wenig sagen, vermutlich ist er aber der gleiche wie bei der normalen Polymerisation durch Konzentrationserhöhung. Sicher handelt es sich hier nur um sehr lockere Polymerisate, deren Größe aber noch immer sehr klein ist gegenüber den Dimensionen der Moleküle hochpolymerer Lösungen. Für die Existenz solcher lockerer Polymerisate spricht auch ihre sehr große Temperaturempfindlichkeit. Überhaupt zeigen diese durch OH^-- und H^+-Ionen polymerisierten Lösungen eine gewisse Labilität; so wurde beispielsweise bei den angesäuerten Lösungen öfters die Beobachtung gemacht (diese Beobachtung aber niemals bei den alkalischen Lösungen), daß sich innerhalb der vorher ziemlich homogenen Lösung nach längerem Stehen eine teilweise weitere Koagulation zu makroskopisch sichtbaren Komplexen, verbunden mit einer weiteren Fluoreszenzerhöhung, einstellte. Durch Schütteln ließen sich solche Aggregationen nicht wieder zerstören, hier half dann nur ein Aufschmelzen der Lösungen. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht bekannt. Eine schwache Thixotropie der neutralen sowie der mit H^+ und OH^- versehenen Lösungen scheint vorhanden zu sein.

Fluoreszenzlöschung durch $(OH)^-$-Ionen:

Die Fluoreszenz der mit (OH^-)-Ionen versehenen Lösung hält sich über einen weiten p_H-Bereich innerhalb der Fehlergrenze ziemlich konstant. Bei $p_H = \sim 11$ beginnt sie abzusinken. Leider konnte dieses Absinken über ein größeres Gebiet zugesetzter $(OH)^-$-Ionen nicht verfolgt werden, da bei größerem p_H der Farbstoff allmählich auszuflocken beginnt, infolge der wasserentziehenden Wirkung der $(OH)^-$-Ionen. Die Messung der Fluoreszenz verliert dann ihren Sinn, weil eine Menge Streulicht, das an den Kristalliten gestreut wird, eine höhere Fluoreszenzintensität vortäuscht. Das Ausflocken des Farbstoffes erkennt man auch an der Änderung der Fluoreszenzfarbe, die sich mehr nach Rot zu verschiebt. Diese Rotverschiebung rührt wahrscheinlich von der dem festen Farbstoff eigentümlichen roten Fluoreszenz her[42]).

Die folgende Fig. 16 bringt eine Darstellung dieses Fluoreszenzlöschbereiches in der üblichen Form.

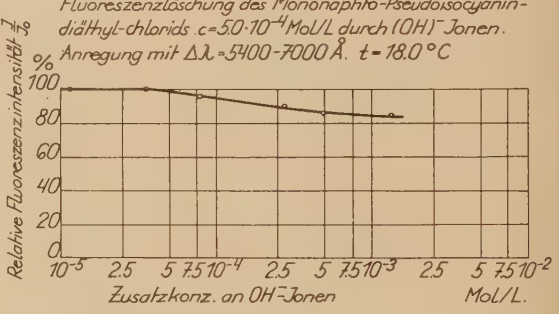


Fig. 16

Eine eben merkliche Löschung setzt ein bei einer Zusatzkonzentration der $(OH)^-$-Ionen von $c = \sim 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr. Bilden wir das Verhältnis der Schwellenwertkonzentration zur Farbstoffkonzentration, so erhalten wir $c_0 : c_f = 1 : 14$, das bedeutet also, daß auf ~ 14 Farbstoffmoleküle etwa nur 1 $(OH)^-$-Ion nötig ist, um eben merkliche Löschung zu erhalten. Dieses Ergebnis werden wir später noch im Zusammenhang mit den folgenden Meßergebnissen eingehend behandeln.

Von $p_H = \sim 3{,}7$ sinkt die Fluoreszenzintensität sehr steil ab. Es handelt sich hier um eine Umwandlung des Farbstoffes, verbunden mit einer Entfärbung desselben durch die H^+-Ionen, analog wie beim Chinolinrot. Zugleich läßt sich auch eine deutliche Abnahme der

[42]) Nach unveröffentlichten Messungen von A. Schöntag.

Viskosität beobachten, ein einwandfreier Nachweis, daß durch die Wasserstoffionen die polymeren Ketten zersprengt werden. Der Abbau der Polymerisate besteht wie beim Chinolinrot[43]) in einer chemischen Veränderung eines Einzelmoleküls an irgendeiner vermutlich für die H^+-Ionen leicht zugänglichen Stelle des polymeren Moleküls. Ist innerhalb eines langen Polymerisates eine Anlagerung eines Wasserstoffatoms an den zentralen Kohlenstoff in der Methinbrücke erfolgt, so erfahren die Nebenvalenzkräfte an dieser Stelle eine starke Schwächung, so daß das Molekül dort auseinander bricht. Diese Zersprengung der polymeren Ketten muß, nach der Abnahme der Fluoreszenz zu schließen, bis zur Einzelmolekülbildung herab vor sich gehen, denn nur so ist eine Fluoreszenzabnahme verständlich. Nehmen wir an, ein polymeres Molekül großer Kettenlänge würde an 3 oder 4 verschiedenen Stellen auseinandergerissen, so erhielten wir 4 oder 5 kleinere Molekeln, deren Fluoreszenzintensität aber keinerlei Änderung insgesamt erfahren könnte. Nur die Annahme der Bildung nichtfluoreszierender Einzelmoleküle macht dieses Verhalten verständlich. Vermutlich muß man einen Abbau der Polymerisate schon bei einem p_H annehmen, das dem Maximum der Fluoreszenz entspricht bei einem $p_H = \sim 3{,}7$, nicht etwa erst bei $p_H = \sim 3{,}2$, wie man vielleicht meinen könnte. Dies erhellt auch aus dem Verhalten der Gesamtabsorptionskurve, die bei $p_H = 3{,}5$ schon einen Wendepunkt besitzt. Um gerade merkliche Entfärbung einzuleiten, bedarf es auf 2—3 Mole Farbstoff etwa nur ein Mol Wasserstoffionen, wie aus dem Konzentrationsverhältnis $c_o : c_f = \sim 1 : 2{,}5$ hervorgeht; c_o = Konzentration der H^+-Ionen, bei der eben Entfärbung eintritt (c_f = Farbstoffkonzentration).

Vergleicht man die zu einer merklichen Entfärbung nötigen H^+-Ionenkonzentration mit den diesbezüglichen Ergebnissen beim Chinolinrot, so erkennt man die ungleich größere Säureempfindlichkeit der polymerisierten Lösungen. Man benötigt hier nur etwa den 10000. Teil der bei der Chinolinrot-Entfärbung nötigen H^+-Ionenkonzentration. Dasselbe gilt auch für die später noch angeführten Ergebnisse bei den konzentrierteren Lösungen der Farbstoffe F_1 und F_2.

Diese Versuchsergebnisse sind ein lehrreiches Beispiel für den Einfluß des p_H auf die Molekülgröße in der Lösung[44]). Bei vielen hochpolymeren Naturstoffen sind ähnliche Änderungen der Molekülgröße beobachtet worden, so findet man beispielsweise bei der Gelatine[45]) bei Verschiebung des p_H ins saure Gebiet einen Zerfall der Moleküle, bei Verschiebung ins alkalische Gebiet eine weitere Aggregation zu größeren Komplexen. Als weiteres Beispiel kann hier die Abhängigkeit des Molekulargewichtes pflanzlicher und tierischer Proteine[46]) vom p_H der Lösung angeführt werden. Im Gegensatz zu den erwähnten Fällen, bei denen eine bestimmte p_H-Änderung in irgendeiner Richtung entweder nur molekülvergrößernd oder verkleinernd wirkt, kann bei dieser verdünnten Lösung des Mononaphto-Farbstoffes eine Aggregierung zu größeren Komplexen, sowohl bei Verkleinerung als auch bei Vergrößerung der p_H-Werte erreicht werden.

Meßergebnisse bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.

Ein sehr eigenartiges Verhalten bezüglich der p_H-Abhängigkeit der Fluoreszenz zeigt eine Lösung des Mononaphto-Farbstoffes $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. Bei dieser Konzentration bildet der gelöste Farbstoff schon eine ziemlich viskose Lösung mit einer verhältnismäßig kräftigen Resonanzfluoreszenz. Bei den hieran vorgenommenen Messungen konnte beobachtet werden, daß die Fluoreszenzintensität dieser Lösungen nach etwa 15—20 Minuten nach dem Eingießen des Farbstoffes in die Küvette um etwa 10 Proz. anstieg. Die Ursache dieser Erscheinung ist vermutlich in einem Thixotropie-Effekt zu suchen, ein Temperatureffekt kommt nicht in Frage. Während des Eingießens werden durch die Bewegung der Flüssigkeit die lockeren Polymerisate zerschlagen, was vermutlich bis zur Trennung in Einzelmoleküle erfolgt, wie der Fluoreszenzrückgang beweist. Befindet sich die Flüssigkeit aber in Ruhe, so tritt eine Regeneration der Polymerisate ein und die Intensität der Fluoreszenz erreicht allmählich wieder ihren früheren Wert. Die Fluoreszenz kann bei $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. im wesentlichen schon als eine Oberflächenfluoreszenz betrachtet werden.

Bezüglich der Fluoreszenzverhältnisse einer sauren Lösung (siehe Fig. 17) gilt das gleiche, was über den Mononaphto-Farbstoff $c = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. gesagt wurde. Die Kurve weist wiederum einen durch Aggregation hervorgerufenen kräf-

[43]) Siehe Untersuchungen am Chinolinrot.

[44]) Le probléme de la Stabilité moleculaire en fonction du p_H.

[45]) The Svedberg und J. B. Erikson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2834 (1933).

[46]) M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe (Dresden und Leipzig 1936).

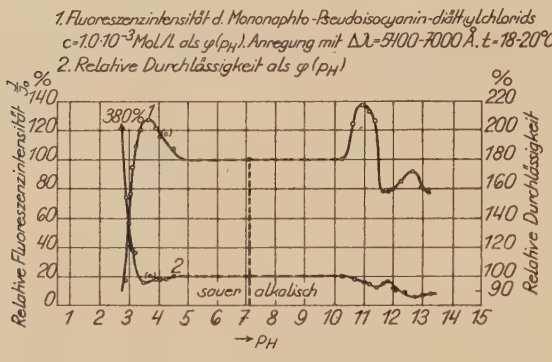


Fig. 17

tigen Fluoreszenzanstieg auf, beginnend bei einem $p_H = \sim 4{,}7$ mit einem Maximum bei $p_H = \sim 3{,}6$.

Dem entspricht ein Verhältnis der H^+-Ionenkonzentration zur Farbstoffkonzentration von $a = \sim \frac{2{,}5 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-3}} = \sim \frac{1}{4}$, also ungefähr das gleiche, was auch für die geringere Konzentration $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. errechnet wurde. In gleicher Weise wie dort verhält sich auch die Gesamtabsorption. Beginn des Intensitätsanstieges und Maximum liegen also annähernd an der gleichen Stelle wie bei $F_2 \rightarrow c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. Das Absinken der Fluoreszenzintensität nach kleinerem p_H hin ist wiederum nur eine Folge der Farbstoffumwandlung durch die H^+-Ionen. Nimmt man den Beginn der Entfärbung an bei $p_H = \sim 3{,}6$, so ergibt sich dafür ein Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration zur Farbstoffkonzentration zu

$$\frac{c_0}{c_f} = \sim \frac{2{,}5 \cdot 10^{-4}}{1{,}0 \cdot 10^{-3}} = \sim \frac{1}{4}.$$

Auffällig hingegen ist das völlig andere Verhalten der alkalischen Lösungen gegenüber dem niedrigerer Konzentrationen. Der Verlauf der Kurve läßt im stark alkalischen Gebiet zwei Maxima der Intensität erkennen. Das Vorhandensein dieser Maxima prägt sich auch im Verlauf der Kurve „2" (Fig. 17) aus. Eine Erklärung für diese eigenartige Tatsache konnte bisher noch nicht gefunden werden.

Meßergebnisse bei Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 5{,}24 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. und Pseudoisozyanindiäthylchlorid $c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.

Weiterhin wurden die p_H-Abhängigkeit der Fluoreszenz von $F_2 \rightarrow c = 5{,}24 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. und von $F_1 \rightarrow c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. untersucht (Fig. 18 und 19).

Diese Farbstofflösungen sind, bei den hier angeführten Konzentrationen, in beiden Fällen schon zu einer gallertartigen Flüssigkeit erstarrt; besonders gilt dies für Pseudoisozyanin-diäthylchlorid. Wir dürfen daraus schließen, daß die Länge der polymeren Moleküle in den Lösungen bereits eine beträchtliche Größe erreicht.

Die Fluoreszenzlöschkurve vom Farbstoff $F_1 \rightarrow c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und vom Farbstoff $F_2 \rightarrow c = 5{,}24 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. wurde gleichzeitig auch bei Anregung mit Resonanzlicht experimentell bestimmt. (Die Kurven b in Fig. 18 und 19.) Zwischen den beiden Löschkurven a und b kann ein beträchtlicher Unterschied in den Löschgraden jeweils festgestellt werden. Zur Erklärung dieses Befundes läßt sich folgendes anführen: Bei Zusatz von OH-Ionen zu diesen konzentrierten Farbstofflösungen erfolgt neben einer weiteren Verstärkung der Polymerisation, die sich in einer Vertiefung der Farbe äußert, auch ein teilweises Ausflocken des Farbstoffes, das mit wachsender Fremdstoffkonzentration zunimmt. Man erkennt diese geringe Aussalzwirkung an der schwach grießlichen Struktur einer solchen mit OH-Ionen versehenen Lösung, im Gegensatz zu einer neutralen Lösung. Es

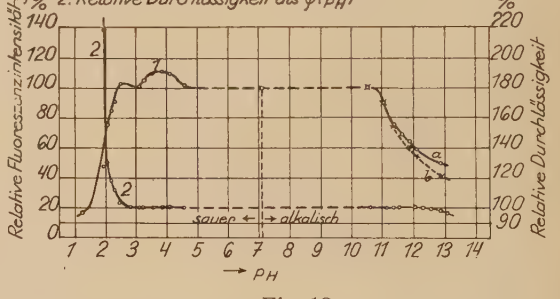

1. Fluoreszenzintensität d. Mononaphto-Pseudoisocyanin-diäthylchlorids. c=5.2·10⁻³ Mol/L als φ(pH). Anregung mit Δλ=5400-7000 Å
Kurve „b" Anregung mit Δλ=5500-6100 Å. t=18-20°C.
2. Relative Durchlässigkeit als φ(pH)
Relative Fluoreszenzintensität
Relative Durchlässigkeit
sauer ← → alkalisch
→pH

Fig. 18

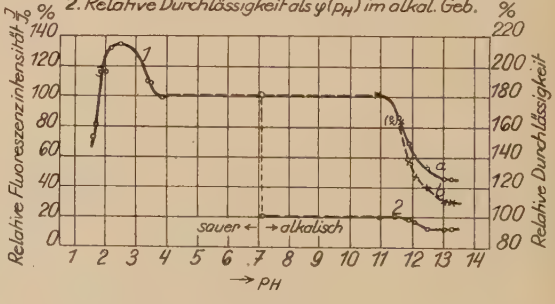

1. Fluoreszenzintensität d. Pseudoisocyanin-diäthylchlorids
c=3.0·10⁻² Mol/L als φ(pH). Anregung mit Δλ=5400-7000 Å.
Kurve „b" Anregung mit Δλ=5500-6100 Å. t=18-20°C.
2. Relative Durchlässigkeit als φ(pH) im alkal. Geb.
Relative Fluoreszenzintensität
Relative Durchlässigkeit
sauer ← → alkalisch
→pH

Fig. 19

kann daher nicht vermieden werden, daß man bei der Fluoreszenzmessung auch eine kleine Menge Streulicht mitmißt, was sich in einer scheinbaren Verringerung des Löschgrades bemerkbar macht. Ein Beweis dafür, daß tatsächlich Streulicht mitgemessen wird, kann auf folgende Weise erbracht werden: Bringt man vor die mit Farbstoff + Fremdstoff versehene Küvette ein Rotfilter, das nur für sehr langwelliges Licht durchlässig ist, dann fluoresziert der Farbstoff nicht mehr. Beim Abgleichen auf gleiche Helligkeit im Pulfrich-Photometer läßt sich dennoch eine geringe Helligkeit der mit Fremdstoffzusatz versehenen Farbstoffküvette feststellen im Betrag von 5—10 Proz. der Fluoreszenzintensität der Vergleichsküvette. Dieser Betrag rührt von dem am teilweise ausgesalzenen Farbstoff gestreuten Licht her. Die Unterschiede in den Löschgraden der Kurven a und b sind nun bedingt durch verschieden große Streuwirkung infolge verschiedenartiger Einstrahlung. Verwendet man nur Filter R 4′, so erhält die Küvette auch einen großen Teil noch langwelligeren Lichtes als der Resonanzerregung entspricht, zugestrahlt. Während nun in der Vergleichsküvette dieser Teil des eingestrahlten Lichtes absorbiert wird, tritt in der mit Fremdstoff versehenen Küvette eine Streuung an den Farbstoffkristalliten auf.

Die Betrachtung der Kurven in Fig. 18 und 19 ergibt das gleiche Bild der Fluoreszenzverhältnisse für die angesäuerte Lösung wie bei den vorhergehenden Versuchen. In beiden Fällen tritt wieder ein Maximum der Fluoreszenz auf. Auch dafür gilt die Erklärung von früher. Eine Messung der Gesamtabsorption wurde am Farbstoff F_1 für eine angesäuerte Lösung leider nicht vorgenommen. Es kann aber ohne weiteres die Kurve von Farbstoff F_2 dazu herangezogen werden. Diese weist merkwürdigerweise in dem p_H-Bereich, wo sich das Fluoreszenzmaximum auszubilden beginnt, keine Änderung der Absorption auf. Man könnte daher versucht sein, dieses Lumineszenzmaximum auf eine andere Weise zu erklären. Dazu läßt sich aber folgendes sagen: Ein Fluoreszenzanstieg um ungefähr 400 bis 500 Proz. bei Farbstoff F_2 $c = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr. wirkt sich in der Gesamtabsorptionskurve nur in einer Abnahme der Durchlässigkeit um etwa 15 Proz. aus. Die geringe Fluoreszenzüberhöhung von nur etwa 10 Proz. bei Farbstoff F_2 $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. verursacht nur eine winzige Abnahme der Durchlässigkeit, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegt und daher nicht beobachtet werden kann. Bei der Besprechung der Verhältnisse am Mononaphtofarbstoff fällt auf, daß die Höhe dieses Maximums mit wachsender Farbstoffkonzentration immer mehr absinkt. Eine Deutung dieser Abnahme läßt sich in folgender Weise versuchen: Mit zunehmender Farbstoffkonzentration nimmt die Zahl nichtfluoreszierender Einzelmoleküle ab, das Gleichgewicht in der Lösung ist zugunsten der hochpolymeren Anteile verschoben. Zur Aggregierung steht somit nur ein verhältnismäßig kleiner Teil zur Verfügung. Dann ist auch die durch die Aggregation bedingte Fluoreszenzzunahme nur sehr klein. Mit dem eben Gesagten steht scheinbar das bei Farbstoff $F_1 \rightarrow c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Litr. beobachtete Maximum mit einer Fluoreszenzüberhöhung um 30 bis 40 Proz. im Widerspruch, denn bei dieser noch höheren Farbstoffkonzentration würde man noch ein geringeres Maximum erwarten. Hier ist aber zu erwähnen, daß sich trotz großer Ähnlichkeit der Farbstoff F_1 und F_2, das Pseudo-isozyanindiäthylchlorid, doch in mancher Beziehung etwas anders verhält, so daß die Intensitätswerte der Maxima dieser beiden Farbstoffe nicht unmittelbar miteinander verglichen werden dürfen.

Für das Zustandekommen dieses kräftigen Maximums bei $F_1 \rightarrow c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter läßt sich auch evtl. noch eine zusätzliche Erklärung finden. Von früheren Betrachtungen her wissen wir, daß die Polymerisate in der Lösung in Gestalt langgestreckter fadenförmiger Moleküle vorliegen. Die Erfahrungen über hochpolymere Naturstoffe[47]) sowie frühere an den hier untersuchten Farbstoffen gewonnene Ergebnisse[48]) lassen es für wahrscheinlich gelten, daß die fadenförmigen Moleküle in der Lösung alle möglichen Raumlagen innehaben und sich dabei verketten können, sofern sie nicht durch Strömungseffekte ausgerichtet sind. Je nach der Gliederzahl der durch Nebenvalenzkräfte gebundenen Einzelmoleküle im Polymerisat stellt so ein polymeres Molekül ein mehr oder weniger stark gebogenes schlauchförmiges Gebilde dar. Von einer Verknäuelung eines solchen einzelnen Riesenmoleküls wie etwa bei hauptvalenzmäßig gebundenen Ketten kann hier keine Rede sein, wohl stellt sich aber eine Lösung insgesamt dar als ein stark verfilztes Gebilde der miteinander verketteten polymeren Moleküle, daher auch die große Zähigkeit solcher Lösungen. Bei der nun untersuchten Farbstoffkonzentration von $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. besteht schon eine geringe Konzentrationsaus-

[47]) Staudinger, Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren (Berlin 1937).

[48]) Anisotropie organischer Farbstoffmoleküle. Nebenvalenzbindung als Energieüberträger. Naturwiss. **26**, 412 (1938).

löschung. Man kann nun annehmen, daß bei entsprechender Wasserstoffionenkonzentration eine teilweise Zersprengung der polymeren Ketten eintritt, unter Bildung kleinerer, aber immer noch polymerer Molekeln. Vermöge ihrer geringeren Größe würden sich solche Teilchen gegenseitig viel weniger stören (Abnahme der Viskosität) und dadurch eine etwaig vorhandene Konzentrationsauslöschung aufheben. Nach unseren Vorstellungen hätte man dann einen Intensitätsanstieg der Fluoreszenz zu erwarten.

Für den weiteren Verlauf der Kurven nach kleineren p_H hin gilt das früher schon angeführte. Um eben merkliche Entfärbung zu erhalten, benötigt man bei Farbstoff F_1 auf 1 Mol Farbstoff etwa 0,1 Mol H^+-Ionen, bei Farbstoff F_2 etwa 0,03 Mol, wie aus den nachfolgenden Verhältniszahlen ersichtlich ist. Als Beginn der Entfärbung ist dabei der Wendepunkt im Maximum genommen.

$$\left(\frac{c_0}{c_f}\right) = \frac{3{,}16 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-2}} = \sim \frac{1}{10}; \quad \left(\frac{c_0}{c_f}\right) = \sim \frac{1{,}6 \cdot 10^{-4}}{5{,}24 \cdot 10^{-3}} = \sim \frac{1}{30}$$

Pseudo ... Mono ...

Fluoreszenzlöschung durch OH^--Ionen:

Nach einem üblichen Gebiet optischer Konstanz beginnt bei $p_H = \sim 11$ bei Farbstoff F_1 und F_2 die Fluoreszenz abzusinken. Die Löschung ist eine echte Fluoreszenzlöschung.

Die Fig. 20 bringt die beiden Löschkurven. Die Schwellenwertkonzentrationen[49]) ermitteln sich aus den Kurven zu $c_0 = \sim 2 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr. für Farbstoff $F_2 \rightarrow c = 5{,}24 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. und $c_0 = \sim 4 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr. für Farbstoff $F_1 \rightarrow c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. Daraus errechnet sich ein Verhältnis der Schwellenwertkonzentration zur Farbstoffkonzentration zu: (siehe nächste Tabelle, zum Vergleich darin auch noch die Angaben von $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Ltr.!).

Tabelle VII.

$\left(\frac{c_{0_1}}{c_{f_1}}\right)_{5 \cdot 10^{-4}}$	$= \sim \frac{4 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-4}} = \sim \frac{1}{12}$
$\left(\frac{c_{0_2}}{c_{f_2}}\right)_{5 \cdot 10^{-3}}$	$= \sim \frac{2 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} = \sim \frac{1}{250}$
$\left(\frac{c_{0_3}}{c_{f_3}}\right)_{3 \cdot 10^{-2}}$	$= \sim \frac{4 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-2}} = \sim \frac{1}{750}$
(Pseudo ...)	

[49]) Diese Konzentrationen lassen sich aus der Kurve nur ungefähr ermitteln, zur Charakterisierung der Verhältnisse genügt aber bereits ihre größenordnungsmäßige Angabe.

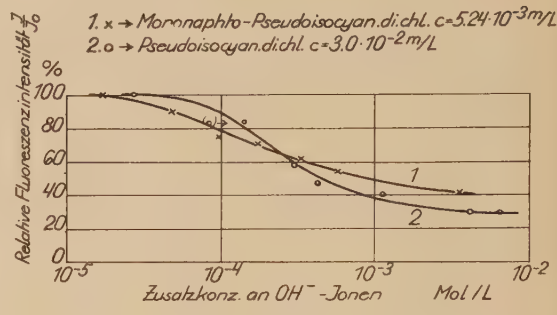


Fig. 20

Ein einfacher funktioneller Zusammenhang zwischen Schwellenwertkonzentration und Farbstoffkonzentration läßt sich nicht erkennen. Die Werte bewegen sich alle in der gleichen Größenordnung.

Bei der gleichen Zusatzkonzentration an OH-Ionen wird bei der höheren Farbstoffkonzentration eine bedeutend stärkere Löschung erzielt als etwa bei $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. oder bei $1 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr., eine Erscheinung, die zunächst sehr verwunderlich ist und im Gegensatz zu den an monomeren fluoreszierenden Lösungen beobachteten Ergebnissen steht[50]).

Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung bei Pseudo-isozyanindiäthylchlorid $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. bei Löschung mit OH-Ionen.

Die Fluoreszenzlöschung wurde hierbei in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, in der Weise, daß eine mit einem bestimmten Fremdstoffgehalt versehene Lösung auf verschiedene Temperaturen gebracht und dabei der jeweilige Löschgrad bestimmt wurde (Fig. 21).

Der Löschgrad nimmt, wie aus Fig. 21 ersichtlich ist, mit wachsender Temperatur ab.

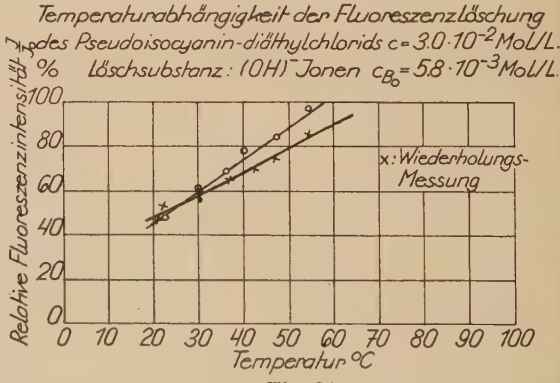


Fig. 21

[50]) Auf den speziellen Mechanismus dieser Löschvorgänge wird an anderer Stelle noch eingegangen.

Eine Erklärung dieser Erscheinung kann erst gegeben werden, wenn wir zuvor den Mechanismus dieser verwickelten Löschvorgänge näher untersucht haben.

Aus der Fig. 21 läßt sich zugleich die Reproduzierbarkeit solcher Temperaturuntersuchungen entnehmen. Die Messung wurde an derselben Farbstofflösung mehrere Male vorgenommen.

II. Die Fluoreszenzlöschung polymer gelöster Farbstoffe durch organische Fremdstoffe.

Zur Löschung der Fluoreszenz der polymerisierten Lösungen von Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid und Mononaphto - Pseudoisozyanin - diäthylchlorid eignen sich viele organische Substanzen. Eine Reihe organischer Löschstoffe scheidet aber aus wegen ihrer mehr oder weniger stark depolymerisierenden Wirkung auf die Farbstoffmoleküle der Lösung. Durch diesen Effekt wird zwar auch eine Verminderung der Fluoreszenzintensität erreicht, diese beruht jedoch nicht auf einer echten Fluoreszenzlöschung und kommt daher für unsere Untersuchungen nicht in Betracht. Als brauchbare Löscher erwiesen sich, ähnlich wie bei Chinolinrot, die Phenole, Dioxybenzole, Trioxybenzole und Derivate derselben, wie z. B. Nitrophenol in Ortho- oder Parastellung der substituierten Gruppen. Eine weitere Gruppe an sich löschender Substanzen eignet sich aber nicht zur Ausführung von Fluoreszenzlöschmessungen, weil durch sie der Farbstoff häufig aus der Lösung ausgeflockt wird, besonders bei hohen Farbstoffkonzentrationen. Auch verschiedene Arten von Zuckern erwiesen sich als löschfähig. Um Vergleichsmöglichkeiten mit den Löschversuchen bei Chinolinrot zu erhalten, wurden die folgenden Versuche mit Brenzkatechin als Löscher ausgeführt. Wie dort wurden auch hier die Verhältnisse bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen geklärt. Am Pseudoisozyanin-diäthylchlorid konnte auch mittels Methylakridon eine Löschung erzielt werden.

Untersuchungen am Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid.

Fügt man zu einer Lösung des Farbstoffes F_1 bzw. F_2 Brenzkatechin hinzu, so beobachtet man auch hier eine ganz leichte Farbvertiefung, wenn auch in viel geringerem Maße, als etwa bei Zugabe von OH-Ionen, was ebenfalls durch eine weitere Polymerisation erklärt werden kann. Obwohl Brenzkatechin nur ein äußerst schwacher Elektrolyt ist, vermag es doch durch Hydratation eine gewisse Menge an Lösungsmittel zu binden, so daß infolge Konzentrationserhöhung eine kleine Verstärkung der Polymerisation eintreten kann. In Fig. 25 ist der Verlauf der Gesamtabsorption in Abhängigkeit von der Fremdstoffkonzentration angeführt.

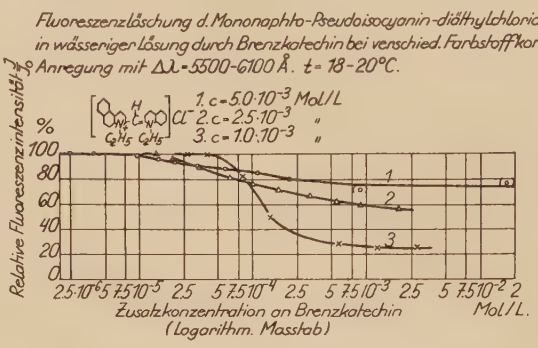


Fig. 22

Die genaue Kenntnis der Extinktionskurven einer mit und ohne Brenzkatechin versehenen Farbstofflösung erlaubt gewisse Aussagen über den möglichen Löschvorgang zu machen. Zu diesem Zwecke wurden daher an einer Lösung des Farbstoffes $F_1 \rightarrow c = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. die polymere Absorptionsbande für beide Fälle bestimmt (Fig. 23). Es ist hieraus ersichtlich, daß eine Veränderung des Absorptionsspektrums durch Zusatz von Brenzkatechin nicht eintritt. Die kleinen Extinktionsunterschiede sind durch die Meßfehler der Apparatur bedingt.

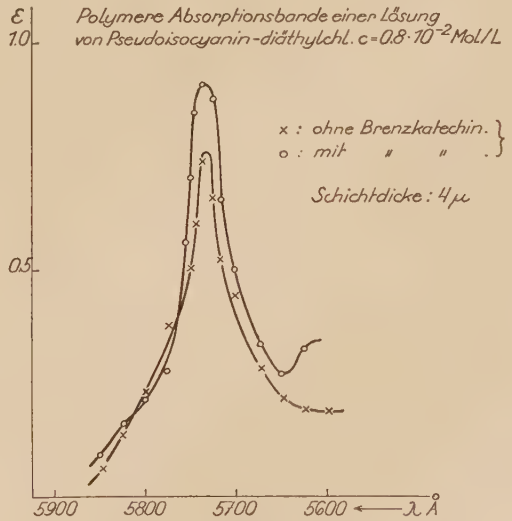


Fig. 23

Aus diesem Ergebnis darf mit großer Sicherheit geschlossen werden, daß der Löschvorgang mittels Brenzkatechin nicht etwa durch eine

Konzentrationslöschung im Sinne der Polymerisationstheorie verstanden werden darf. Es bleibt nur die Möglichkeit einer Löschung nach der Theorie der Stöße 2. Art bzw. nach der Zwischenreaktionstheorie.

Die bei drei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen am Farbstoff F_2 und bei vier verschiedenen Farbstoffkonzentrationen am Farbstoff F_1 gemessenen Löschkurven (siehe Fig. 24 und Fig. 22) zeigen, ähnlich den Messungen mit OH-Ionen als Löscher, charakteristische Unterschiede untereinander. In beiden Figuren fällt auf, daß mit abnehmender Farbstoffkonzentration für große Zusatzkonzentrationen die Löschgrade größer werden, also gerade die umgekehrte Erscheinung, wie sie bei der Löschung mit OH-Ionen zu verzeichnen war.

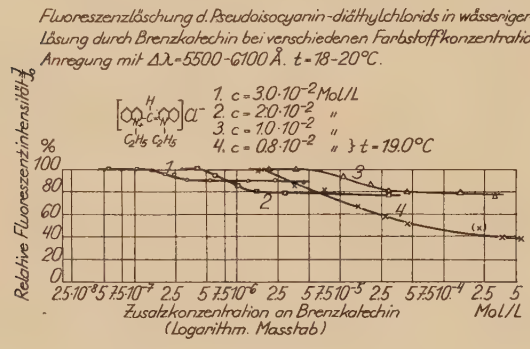

Fluoreszenzlöschung d. Pseudoisocyanin-diäthylchlorids in wässeriger Lösung durch Brenzkatechin bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen. Anregung mit Δλ=5500-6100 Å. t=18-20°C.
1. c=3.0·10⁻² Mol/L
2. c=2.0·10⁻² "
3. c=1.0·10⁻² "
4. c=0.8·10⁻² " } t=19.0°C
Relative Fluoreszenzintensität
%
Zusatzkonzentration an Brenzkatechin (Logarithm. Maßstab)
Mol/L

Fig. 24

Für sehr geringe Löschgrade gilt das Gesagte beispielsweise bei Farbstoff F_2 nicht. Eine Deutung dieser Vorgänge wird später noch gegeben.

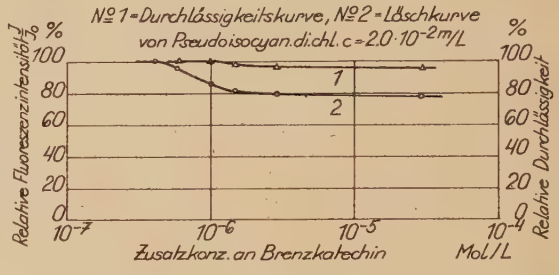


Fig. 25

a) Empfindlichkeit der Fluoreszenz polymer gelöster Stoffe auf Fremdstoffzusätze.

Ein Vergleich mit Löschkurven monomer gelöster fluoreszierender Farbstoffe läßt einen grundsätzlichen Unterschied zwischen beiden Systemen erkennen. (Dies auch schon bei der Löschung mit OH-Ionen angedeutet.) Das Neuartige daran ist das Einsetzen einer merklichen Löschung schon bei Fremdstoffkonzentrationen, die in jedem Falle erheblich kleiner sind als die jeweiligen Farbstoffkonzentrationen. Eine genaue Untersuchung zeigt nun, daß die für eine merkliche Löschung notwendige Fremdstoffkon-

Tabelle VIII.

c_f	c_0	$c_f : c_f$	$c_0 : c_0$	$c_0 : c_f$	Endlöschwerte in Proz.
Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid.					
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$\sim 7 \cdot 10^{-6}$	$\frac{c_{f_1}}{c_{f_3}} = \frac{2}{1}$	$\frac{c_{0_1}}{c_{0_2}} = \sim\frac{1}{2}$	$\frac{c_{0_1}}{c_{f_1}} = \sim\frac{1}{700}$	~ 76
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$\frac{c_{f_1}}{c_{f_3}} = \frac{5}{1}$	$\frac{c_{0_1}}{c_{0_3}} = \sim\frac{1}{4}$	$\frac{c_{0_2}}{c_{f_2}} = \sim\frac{1}{180}$	~ 56
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$\sim 4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$\frac{c_{f_2}}{c_{f_3}} = \frac{2{,}5}{1}$	$\frac{c_{0_2}}{c_{0_3}} = \sim\frac{1}{2{,}8}$	$\frac{c_{0_3}}{c_{f_3}} = \sim\frac{1}{25}$	~ 25
Pseudo-isozyanin-diäthylchlorid.					
$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	$\frac{c_{f_1}}{c_{f_2}} = \frac{3}{2}$	$\frac{c_{0_1}}{c_{0_2}} = \sim\frac{1}{4}$	$\frac{c_{0_1}}{c_{f_1}} = \sim\frac{1}{3 \cdot 10^5}$	~ 89
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$\sim 4 \cdot 10^{-7}$	$\frac{c_{f_1}}{c_{f_3}} = \frac{3}{1}$	$\frac{c_{0_1}}{c_{0_3}} = \sim\frac{1}{40}$	$\frac{c_{0_2}}{c_{f_2}} = \sim\frac{1}{5 \cdot 10^4}$	~ 77
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$\sim 4 \cdot 10^{-6}$	$\frac{c_{f_2}}{c_{f_3}} = \frac{2}{1}$	$\frac{c_{0_2}}{c_{0_3}} = \sim\frac{1}{10}$	$\frac{c_{0_3}}{c_{f_3}} = \sim\frac{1}{2{,}5 \cdot 10^3}$	~ 77
$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$	$\frac{c_{f_1}}{c_{f_3}} = \frac{3{,}75}{1}$		$\frac{c_{0_4}}{c_{f_4}} = \sim\frac{1}{4 \cdot 10^3}$	~ 40

c_0 = Schwellenwertkonzentration in Mol/Liter. c_f = Farbstoffkonzentration in Mol/Liter.

zentration (Schwellenwert) um so kleiner wird[51]), je größer die Farbstoffkonzentration wird. Wir können also im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den monomer gelösten fluoreszierenden Farbstoffen eine äußerst starke Empfindlichkeit der Fluoreszenz auf Fremdstoffzusätze feststellen. Die Tabelle VIII enthält eine Zusammenstellung der hier wichtigen Ergebnisse. (Aus den Kurven entnommen.)

Aus den in Tabelle VIII angeführten Daten folgt, daß je nach Konzentration der Farbstoffe zum Einsetzen einer eben merklichen Löschung auf etwa 10—1000 Mole Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid und bei Pseudoisozyanin-diäthylchlorid auf 1000—1 000000 Mole nur ein Mol Brenzkatechin benötigt wird, also völlig anders wie bei der Fluoreszenzlöschung monomer gelöster fluoreszierender Stoffe. Das ist eine Tatsache, die nach den gewöhnlichen Vorstellungen der Fluoreszenzlöschmechanismen völlig unverständlich erscheint.

b) Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung bei Brenzkatechin als Löschsubstanz.

Im Anschluß an die vorhergehenden Messungen wurden bei einer Reihe von Lösungen von Pseudoisozyanin-diäthylchlorid Temperaturuntersuchungen ausgeführt zur Klärung der Löschverhältnisse bei Temperaturänderungen in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. Die Ergebnisse vermitteln die nachfolgenden Fig. 26 bis 28.

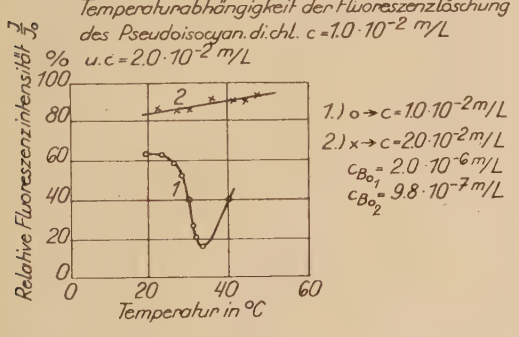

Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung
des Pseudoisocyan.di.chl. c = 1.0 · 10⁻² m/L
u. c = 2.0 · 10⁻² m/L
Relative Fluoreszenzintensität J/J₀ %
100
80
60
40
20
0
0 20 40 60
Temperatur in °C
1.) o → c = 1.0 · 10⁻² m/L
2.) x → c = 2.0 · 10⁻² m/L
c_B01 = 2.0 · 10⁻⁶ m/L
c_B02 = 9.8 · 10⁻⁷ m/L

Fig. 26

[51]) Für $c = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. trifft dies nicht zu. Die Ursache liegt aber sicher nur in der geringen Meßgenauigkeit begründet. Die Konzentration $c = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. liegt schon sehr nahe an dem Punkt, wo die Polymerisation erst einsetzt. Solche Lösungen sind daher sehr labil und besitzen dementsprechend auch eine sehr große Temperaturempfindlichkeit, daher die geringe Meßgenauigkeit.

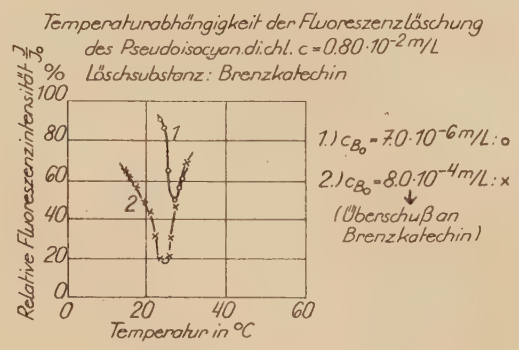


Fig. 27

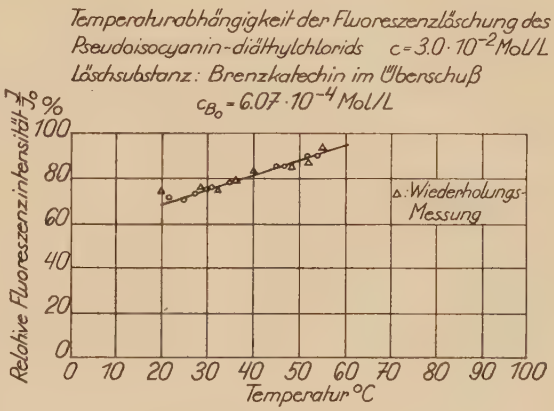


Fig. 28

Die gemessenen Lösungen zeigen je nach der Konzentration ein voneinander abweichendes Verhalten. Bei Farbstoff F_1 beobachtet man bei den verdünnteren Lösungen Zunahme der Löschung, für die konzentrierteren aber Abnahme der Löschung mit zunehmender Temperatur. Die Deutung dieser Erscheinungen wird im Zusammenhang mit den übrigen Meßergebnissen später besprochen. Es soll hier nur erwähnt werden, daß das bei $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und $c = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. beobachtete Verhalten nicht in Parallele gesetzt werden darf mit dem Verhalten starker Elektrolyte als Löschsubstanzen bei Temperaturerhöhung. Bei manchem dieser Löschvorgänge nimmt bekanntlich der Löschgrad mit wachsender Temperatur ab, was nach der Polymerisationstheorie auf Zerstörung von Assoziationen und damit Aufhebung vorhandener Konzentrationsauslöschung zurückzuführen ist. Nun handelt es sich bei Brenzkatechin nur um einen sehr schwachen Elektrolyten; es tritt zwar bei Zugabe zur Farbstoffkonzentration eine schwache zusätzliche Polymerisation ein, wie aus Messungen der Gesamtabsorption solcher Lösungen hervorgeht.

Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß der Löschvorgang nicht etwa in einer Konzentrationsauslöschung zu suchen ist (siehe auch dazu die Extinktionskurve S. 35).

Bei der in Fig. 21 angeführten Temperaturabhängigkeit (Löschung mit $(OH)^-$-Ionen) kann die Frage aufgeworfen werden, ob ein im Sinne der Polymerisationstheorie vorhandenes Verhalten vorliegt, da das $(OH)^-$-Ion ein starker Elektrolyt ist. Doch scheint auch dieses nicht wahrscheinlich zu sein, da beispielsweise hier die Änderung des Löschgrades pro ^{0}C bedeutend größer ist als bei den in der diesbezüglichen Literatur[52]) angeführten Beispielen.

III. Schlußfolgerungen und Deutung der Versuchsergebnisse.

Bevor wir zu einer Erklärung des vorhandenen Tatsachenmaterials schreiten, seien in einer kurzen Zusammenfassung noch einmal die wichtigsten Ergebnisse wiederholt:

Wie am Beispiel des Mononaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid und Pseudoisozyanindiäthylchlorid gezeigt wird, verhalten sich die reversibel-polymerisierten Farbstoffe gegenüber löschenden organischen und anorganischen Stoffen völlig andersartig als die gewöhnlichen monomer gelösten Farbstoffe.

1a. Um eben merkliche Löschung zu erzielen, wird je nach Konzentration und auch Konstitution der polymerisierten Farbstoffe auf etwa 10 bis 10^6 Mole Farbstoff nur ein Mol des betreffenden Löschers benötigt.

1b. Die zur Herbeiführung eben merklicher Löschung notwendige Fremdstoffkonzentration an Brenzkatechin nimmt mit wachsender Farbstoffkonzentration ab.

2. Die Endlöschwerte der Löschkurven werden bei Verwendung von Brenzkatechin als Löschsubstanz mit zunehmender Konzentration des Farbstoffes kleiner.

3. Die Löschversuche mit $(OH)^-$-Ionen an den polymerisierten Farbstoffen ergeben im Gegensatz zur Löschung mit Brenzkatechin für das Endgebiet der Löschkurve Löschgrade, die um so größer sind, je größer die Farbstoffkonzentration ist. Eine eindeutige Beziehung zwischen Schwellenwertkonzentration und Farbstoffkonzentration läßt sich nicht aufzeigen.

4. Die Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Löschung ergeben in mehreren Fällen eine Abnahme des Löschgrades mit wachsender Temperatur bei höheren Farbstoffkonzentrationen, bei geringeren Konzentrationen meist eine Zunahme des Löschgrades bei Temperaturerhöhung.

Welche Schlüsse lassen sich aus diesen Ergebnissen ziehen? Jede echte Fluoreszenzlöschung muß bekanntlich als Folge eines Zusammenstoßes zwischen fluoreszierendem und löschendem Molekül betrachtet werden, wobei die Anregungsenergie des fluoreszenzfähigen Moleküles in andere Energieformen übergeführt werden kann. Der größenordnungsmäßige Betrag einer solchen Löschung hängt ab von der Stoßwahrscheinlichkeit der Moleküle in der Lösung. Dieser Begriff will hier aber erweitert verstanden sein, nämlich ganz allgemein als der gemeinsame Ausdruck aller derjenigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Moleküle, die einen gegenseitigen Energieaustausch begünstigen. In diesem Sinne fordern daher die Löschversuchsergebnisse des Punktes 1a) an den polymeren Lösungen für die polymeren Moleküle eine je nach der Farbstoffkonzentration verschiedene, aber immer ganz erheblich größere Stoßwahrscheinlichkeit, wie sie bei monomeren Molekülen nie auftritt. Man ist also gezwungen, den polymeren Molekülen grundsätzlich neuartige physikalisch-chemische Eigenschaften zuzuschreiben.

Diese neue Eigenschaft der reversiblen Polymerisate muß in einem Koppelungseffekt der einzelnen Farbstoffmoleküle des polymeren Moleküls bestehen, derart, daß sämtliche die Lichtabsorption und Fluoreszenz bedingenden Elektronen eines solchen Polymerisates miteinander gekoppelt sind, mithin ein gegenseitiger Energieaustausch zwischen den einzelnen Elektronen möglich ist. Wir nehmen an, daß die Farbstoffmoleküle je nach der Konzentration der polymeren Lösungen längere oder kürzere Ketten miteinander bilden. Ein solches polymeres Molekül kann wahrscheinlich an beliebiger Stelle Lichtenergie aufnehmen, wobei die Frage offen bleiben muß, ob gleichzeitig eine große Anzahl von Lichtquanten absorbiert werden kann. Vermutlich wird dies der Fall sein. Die Anregungsenergie eines Quantes muß dabei befähigt sein, während der Verweilzeit das ganze polymere Molekül einmal oder auch des öfteren zu durchlaufen, bevor sie an irgendeiner Stelle das Molekül als Fluoreszenzlicht verläßt[53]). Lagert sich nun durch Stoß während dieser Verweilzeit an einer

[52]) A. W. Banow, Z. physik. Chem. Abt. A **163**, 172 (1933).

[53]) Welche Stellen im Molekülverband sich besonders für eine Emission eignen, bleibt vorerst noch eine ungelöste Frage.

beliebigen Stelle[54]) ein Löschmolekül an, so muß für dieses die Möglichkeit bestehen, die im Polymerisat fluktuierende Energie eines Lichtquantes aufzunehmen, falls die Energie während der Stoßdauer an die gestoßene Stelle des Moleküles gelangt. Die Energiefortleitung ist also verantwortlich dafür, daß irgendein angeregtes Molekül des Polymerisates, das sehr weit vom stoßenden Molekül entfernt sein kann und mit diesem unmittelbar gar nicht in Berührung kommt, dennoch an der Fluoreszenzemission verhindert wird, also gelöscht wird. Die Wirkung der Energiefortleitung verhält sich etwa so, als ob die Stoßzahl vergrößert würde. Selbstverständlich werden sich gleichzeitig eine größere Anzahl von Löschmolekülen an irgendwelchen Stellen des Riesenmoleküles anlagern und die Fluoreszenz der getroffenen Einzelmoleküle im Molekülverband an diesen Stellen löschen, falls diese gerade im angeregten Zustande sich befinden. Viele der angelagerten Löschmoleküle sind aber nun auch imstande, wegen der Energieübertragung im Polymerisat, weit entfernte angeregte Molekeln zu löschen. Daraus erklärt sich das im Punkt 1a ausgedrückte Verhalten der polymeren Moleküle.

Zu dem Gesagten könnte ein Einwand folgender Art gemacht werden: Falls den angeregten polymeren Molekeln eine sehr große Lebensdauer des angeregten Zustandes eigen ist[55]), dann bestünde für ein einzelnes Löschmolekül die Möglichkeit, durch Stoß mehrere fluoreszierende Molekeln innerhalb eines polymeren Komplexes während dessen Verweilzeit nacheinander zu löschen, da das Löschmolekül in der Zwischenzeit Gelegenheit hätte, seine Energie an die Umgebung abzugeben. Auf diese Weise könnte die Stoßwahrscheinlichkeit sehr stark erhöht werden. Diese Bedenken sind aber hinfällig, da Messungen der Verweilzeit, die freundlicherweise im Institut von Herrn Prof. Hanle, Göttingen[55a]), ausgeführt wurden, ergeben haben, daß die Lebensdauer sicher kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sec ist, also durchaus in der Größenordnung der Verweilzeit gewöhnlicher Atome liegt.

Der Nachweis einer Koppelung der am Absorptions- und Emissionakt beteiligten Elektronen und daraus folgend der einer Energiewanderung in den polymeren Molekülen scheint demnach voll und ganz erwiesen zu sein.

Als Beweisgrund für die Richtigkeit dieser Annahme werden allein die Aussagen von Punkt1a angesehen.

Alle übrigen Erscheinungen an den untersuchten Polymerisaten lassen sich nun durch kinetische Überlegungen weitgehendst deuten:

Mit wachsender Kettenlänge einer polymeren Kette erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zwischen fluoreszierendem und löschendem Molekül[56]), daher wird die für eine merkliche Löschung notwendige Menge an Löschmolekülen entsprechend geringer. Wir verstehen nun auch die Konzentrationsabhängigkeit der Löschschwellwerte (Punkt 1b) und ebenso die Abhängigkeit der Endlöschwerte bei der Löschung mit OH-Ionen (Punkt 3).

Eine Deutung der Aussagen von Punkt 2 kann in folgender Weise versucht werden:

Die Form der Löschkurve eines Löschsystems: „Polymer gelöster fluoreszierender Stoff, monomer gelöster Fremdstoff" wird, wie wir aus den vorhergehenden Ausführungen ersahen, im wesentlichen mitbestimmt durch den Einsatzpunkt der Löschung, der seinerseits wieder eine Funktion der Kettenlänge, also konzentrationsabhängig ist. Wir wissen nun, daß in den polymerisierten Lösungen eine gewisse Verteilungsfunktion aller möglichen Molekülgrößen besteht. Diese Verteilungsfunktion selbst ist wiederum abhängig von Konzentration und Temperatur bzw. auch vom p_H der Lösung. Einer bestimmten Farbstoffkonzentration entspricht somit eine bestimmte Verteilungsfunktion bei konstant gehaltenem p_H und konstanter Temperatur. Eine Anzahl von „n" Farbstofflösungen mit verschieden großen, aber innerhalb jeder einzelnen Lösung gleichgroßen Molekülen müßte „n" verschieden geartete Löschkurven ergeben. Wir können daher sagen: Bei einer Mannigfaltigkeit von „n" verschiedenen Moleküldimensionen innerhalb der gleichen Lösung superponieren sich „n" verschiedene Löschkurven zu einer Resultierenden, die wir tatsächlich experimentell messen. Die Vorgänge der Fluoreszenzlöschung bei poly-

[54]) Man hat Grund anzunehmen, daß die Enden eines polymeren Moleküls sich besonders gut dazu eignen werden.

[55]) In Anbetracht der Tatsache, daß diese polymeren Lösungen ihrer Natur nach einen Übergang zwischen festen und flüssigen Körpern bilden, ist es naheliegend, phosphoreszenzähnliche Erscheinungen zu vermuten. Dies trifft aber keineswegs zu.

[55a]) W. Kirchhoff, Messung von Abklingzeiten bei der Fluoreszenz, Z. Physik **116**, 115 (1940).

[56]) Als roher Beweis kann man zur Übersicht hier die Formel für die Stoßzahl von Gasen anführen. Diese lautet:

$$z = \sqrt{2} \cdot \frac{n \cdot N}{V} \cdot \sigma^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{3\,R \cdot T}{M}}.$$

Mit wachsendem σ wird trotz zunehmendem M „z" größer, da σ quadratisch in die Formel eingeht (σ = Molekeldurchmesser, M = Molekulargewicht!).

merisierten Lösungen werden dadurch wesentlich schwieriger als bei monomer gelösten fluoreszierenden Stoffen.

Neben den genannten, die Form einer Löschkurve mitbestimmenden Tatsachen spielen aber auch noch sterische Momente eine wichtige Rolle. Nur so kann die Verschiedenheit der Endlöschwerte in ihrer Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration (Fig. 24 und 22) verstanden werden. Zum Verständnis der sich hier abspielenden Vorgänge betrachten wir die Struktur einer polymerisierten Lösung z. B. Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. Aus einer solchen hochviskosen zur Gallerte erstarrten Lösung greifen wir zur Untersuchung ein kleines nebenanstehend gezeichnetes Volumenelement heraus (Fig. 29). Die Zeichnung stelle ein Paket, der Einfachheit halber rechtwinkelig miteinander ver-

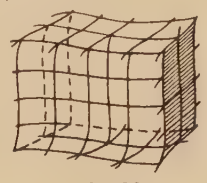


Fig. 29

filzter Kettenmoleküle dar. Ein solches Netz von Molekülen bedeutet für eine Löschmolekel eine starke Behinderung der Beweglichkeit. Nimmt man nun in den polymerisierten hochkonzentrierten Lösungen derartige Vernetzungszentren an, so wird verständlich, daß ein Brenzkatechinmolekül infolge seiner verhältnismäßig großen Raumbeanspruchung nur sehr schwer in das Innere eines solchen Zentrums gelangen kann. Ein großer Teil der Farbstoffmoleküle wird daher mit den Löschmolekeln gar nicht in Wechselwirkung treten können. Je mehr sich mit wachsender Farbstoffkonzentration die Anzahl der Vernetzungszentren erhöht, um so geringer muß daher die Löschwirkung eines Löschmoleküls werden. Damit steht die Tatsache, daß bei höherer Farbstoffkonzentration die Löschung schon bei kleineren Fremdstoffkonzentrationen einsetzt, nicht in Widerspruch; vielmehr erkennt man hieraus, daß die durch Vergrößerung des Polymerisationsgrades bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration hervorgerufene Zunahme der Stoßwahrscheinlichkeit nicht kompensiert wird durch eine Verminderung der Stoßwahrscheinlichkeit infolge zunehmender Bildung von Vernetzungszentren.

Je niedriger die Konzentration des gelösten Farbstoffes ist, desto geringer ist die Kettenlänge der Polymerisate und um so schwächer ist dann die Vernetzung untereinander. Den polymeren Molekülen kommt auch eine größere Beweglichkeit zu. Die Zugänglichkeit einer Löschmolekel zu einem fluoreszierenden polymeren Molekül wird dann bedeutend größer, die Stoßwahrscheinlichkeit also höher als im Falle starker gegenseitiger Vernetzung. Wir müssen daher einen größeren Löschgrad erwarten. Dies wird vom Versuch bestätigt. Im Bereich schon hoher Farbstoffkonzentration und damit starker Vernetzung wird eine weitere Erhöhung der Farbstoffkonzentration den Grad der Vernetzung nicht besonders höher steigern können. Die Hinderung für eine Löschmolekel bleibt also im wesentlichen die gleiche. Man wird daher auch keinen wesentlichen Unterschied im Löschgrad erwarten können. Dies ergibt sich auch aus den Versuchen (siehe Löschung bei Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 3 \cdot 10^{-2}$ und $c = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.).

Als Ursache der verschiedenen Endlöschwerte wird somit die Beeinflussung der Stoßwahrscheinlichkeit je nach dem Grade der gegenseitigen Vernetzung der Moleküle untereinander angesehen.

Der Löschgrad verändert sich von einer je nach der Farbstoffkonzentration verschiedenen Fremdstoffkonzentration nicht wesentlich mehr, er bleibt praktisch konstant. Die Löschung erreicht einen gewissen Sättigungswert. Man kann dafür eine Erklärung finden, wenn man annimmt, daß bei größeren Fremdstoffkonzentrationen die Oberfläche eines polymeren Moleküles völlig mit Löschmolekülen besetzt wird. Setzt man nun zur Farbstofflösung weitere Fremdstoffmoleküle hinzu, so können diese gar nicht mehr zu den Farbstoffmolekülen des Polymerisates gelangen; der Löschgrad bleibt daher der Gleiche.

Die Aussagen von Punkt 3 zu Anfang stehen nicht im Einklang mit dem eben Gesagten. Es erhebt sich daher die Frage, warum sich das $(OH)^-$-Ion bei der Löschung des Mononaphtofarbstoffes so völlig anders verhält? Eine mögliche Erklärung läßt sich in folgender Richtung finden:

Das (OH)-Ion ist ein gegenüber der Brenzkatechin-Molekel viel kleineres Gebilde, besitzt also innerhalb einer polymerisierten Lösung eine entsprechend größere Beweglichkeit. Es kann dieser Eigenschaft wegen auch leichter in die vernetzten Moleküle eindringen. Seine Beweglichkeit wird bei den verschiedenen konzentrierten Lösungen des Mononaphto-Farbstoffes wie es scheint nicht wesentlich verändert, so daß die Stoßwahrscheinlichkeit praktisch die gleiche bleibt. Wenn dies der Fall ist, so wird die aus

der Energiefortleitung geforderte, in Verbindung mit kinetischen Betrachtungen schon angeführte Vergrößerung des Löschgrades bei wachsender Farbstoffkonzentration erklärlich. Schwer verständlich bleibt nur die Tatsache, daß die Schwellenwertkonzentration keine deutliche Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration zeigt.

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung Fig. 26 bis 28 und Fig. 21 wird folgende Überlegung herangezogen: (Punkt 4, S. 38).

Bei den dort angeführten Versuchen liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als sich die Farbstoffkonzentration bei einer Änderung der Temperatur nicht ändert. Was nämlich bei Temperaturerhöhung geändert wird, ist nur die Konzentration der polymeren Moleküle, nicht aber die eingewogene Farbstoffkonzentration. Mit steigender Temperatur verringert sich die Kettenlänge der polymeren Molekeln, anderseits nimmt dadurch aber die Zahl der vorhandenen polymeren Molekeln zu. Während der erste Effekt die Stoßwahrscheinlichkeit stark herabsetzt (siehe Energiefortleitung), wirkt die Konzentrationserhöhung gerade umgekehrt im Sinne einer Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit. Die Löschmolekeln sind wegen der geringeren Viskosität weniger gehindert. Nun ist zu bedenken, daß in die Stoßzahl die Molekülgröße (auch dargestellt durch den Polymerisationsgrad) quadratisch eingeht, während die Anzahl der vorhandenen Molekeln „n" nur linear in der Formel auftritt; die Molekülgröße besitzt also ein größeres Gewicht in diesem Ausdruck. Bei den hochkonzentrierten Lösungen des Pseudoisozyanindiäthylchlorids, z. B. $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr., kann man annehmen, daß bei einer bestimmten Temperaturerhöhung ein großes polymeres Molekül nur in verhältnismäßig wenig kleinere Teile zerschlagen wird. Die dadurch hervorgerufene Konzentrationserhöhung ist nur eine kleine und hat keine wesentliche Vergrößerung der Stoßzahl zur Folge, während die durch die Zerschlagung der Moleküle verminderte Molekülgröße die Stoßwahrscheinlichkeit beträchtlich vermindert. Die aus diesem Vorgang sich ergebende Gesamtwahrscheinlichkeit wird also geringer. Damit muß die Löschwirkung abnehmen bei Temperaturerhöhung. Bei kleineren Farbstoffkonzentrationen hingegen müssen wir wegen der größeren Geschwindigkeit der Farbstoffmolekeln in der Lösung bei einer gleichgroßen Temperaturerhöhung wie im vorhergehenden Falle eine viel weitgehendere Dispergierung erwarten, so daß also die Konzentrationszunahme nun viel größer ist. In einem solchen Fall überwiegt dann der Effekt der Konzentrationserhöhung der polymeren Molekeln, die Stoßwahrscheinlichkeit wird also sehr groß und demzufolge erhöht sich auch der Löschgrad.

Bei der Betrachtung der Kurven fällt es auf, daß die Änderung des Löschgrades bei Pseudoisozynanin-diäthylchlorid $c = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. viel weniger steil als bei $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und bei $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. schon im umgekehrten Sinne verläuft. Vergleicht man die Ergebnisse bei Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. mit $c = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr., so weist die letztere Kurve eine größere Steilheit auf. Dieser Befund entspricht also den angeführten Vorstellungen.

Für das eigenartige Verhalten verschiedener fluoreszierender Lösungen, mit wachsender Temperatur den Löschgrad nach Durchlaufen eines Maximums wieder ansteigen zu lassen, ließ sich noch keine Erklärung finden.

IV. Versuch der Darstellung möglicher Mechanismen für die Energiewanderung in den Polymerisaten.

Mit den folgenden Zeilen wird der Versuch gemacht, den besonderen Mechanismus der Energieübertragung in den polymeren Molekülen zu erklären. Zu wiederholten Malen wurde schon ausgeführt, daß man sich die polymeren Komplexe in Gestalt langgestreckter fadenförmiger Moleküle vorzustellen hat, worin die einzelnen Farbstoffmoleküle geldrollenähnlich aufeinander gepackt sind. Als Sitz des Leuchtelektrons darf man die *C*—*C*-Doppelbindung in der Methinbrücke zwischen den beiden Chinolinkernen ansehen. Jeder Doppelbindung ordnet man bekanntlich zwei Elektronenpaare zu, die σ- und π-Elektronen. Von den letzteren nimmt man an, daß sie im Gegensatz zu den σ-Elektronen viel lockerer gebunden sind. Eines dieser π-Elektronen in der Methinbrücke ist vermutlich verantwortlich für die Lichtabsorption und Emission eines einzelnen Moleküls.

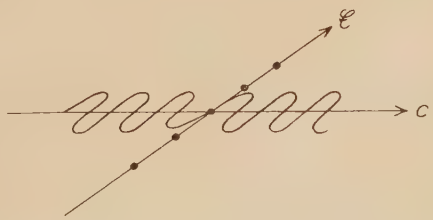


Fig. 30

Von der großen Zahl, der in einem Polymerisat befindlichen Leuchtelektronen wird nach den Gesetzen der Absorptionswahrscheinlichkeit zwar nur ein kleiner Teil durch absorbierte Lichtquanten angeregt. Die Absorptions- und Emissionsverhältnisse in einem polymeren Molekül sind aber immer noch außerordentlich verwickelt. Zur Vereinfachung unserer Betrachtungen behandeln wir das polymere Molekül so, als ob nur ein einzelnes Lichtquant im ganzen Molekülverband aufgenommen würde. Die Leuchtelektronen ordnen sich in der in Fig. 30 gezeichneten Weise hintereinander an. Versuche an durch Strömung ausgerichteten polymeren Molekülen dieser Farbstoffe ergaben, daß die Resonanzfluoreszenzbande am stärksten erregt wird durch Licht, dessen elektrischer Vektor parallel der Strömungsrichtung, d. h. in Richtung der Verbindungslinie der Leuchtelektronen verläuft[57]). Die Versuchsergebnisse der fluorometrischen Messungen haben nun eine enge Koppelung dieser in der Längsachse des polymeren Moleküles liegenden Leuchtelektronen erwiesen. Wir fassen diese daher auf als ein System gekoppelter Pendel. Die Kräfte, die diese Koppelung bewirken, dürften in quantenmechanischen Resonanzphänomenen zu suchen sein; sie interessieren hier weiter nicht. In einem solchen System gekoppelter Pendel kann, wenn man von Reibungskräften absieht, Schwingungsenergie beliebig oft zwischen den einzelnen Pendeln ausgetauscht werden. Stößt man beispielsweise das erste Pendel einer gekoppelten Pendelreihe an, so gerät dies in Schwingungen und gibt nun allmählich seine ganze Energie an das nachfolgende Pendel ab. Während die Schwingungen des 1. Pendels langsam abnehmen, gerät das 2. Pendel allmählich in größere Schwingungen. Bei dieser Anordnung werden aber auch die folgenden Pendel von den vorhergehenden zu Schwingungen angeregt, während das 1. Pendel schließlich zur Ruhe kommt. Nun kommt auch allmählich das zweite Pendel zur Ruhe, nachdem es seine Energie weiter an das dritte Pendel usw. abgegeben hat. Auf diese Weise kommt ein Energietransport durch das ganze System zustande. Hat das letzte Pendel die Energie aufgenommen und schwingt mit maximaler Amplitude, so wiederholt sich der Vorgang in umgekehrter Richtung usw. Nach Fig. 30 treffen eine elektromagnetische Lichtwelle mit elektrischem Vektor in Richtung der Leuchtelektronenverbindungslinie ein Leuchtelektron. Dieses gerät dann in Schwingungen und vermag nun in der eben geschilderten Weise seine Energie an das nächste Elektron usw. weiterzugeben. Die Anregungsenergie eines einzelnen Lichtquantes kann also von Elektron zu Elektron ausgetauscht werden. Während dieser Wanderung der Anregungsenergie kann keinerlei Energie nach außen in Form von Fluoreszenzlicht abgegeben werden. Der Energietransport geht also völlig verlustlos vor sich. Die Energie kann im Molekül fluktuieren, bis sie nach einer bestimmten Zeit, der Verweilzeit des polymeren Moleküles, an irgendeiner Stelle das Polymerisat als Fluoreszenzenergie verläßt. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Energiefortleitung vollzieht, hängt ab vom Grad der Koppelung zwischen den einzelnen Elektronen. Je fester die Koppelung, um so rascher wird die Energie übertragen.

Bei Anlagerung eines Fremdstoffmoleküles an ein solches schwingendes System kann die Energie an das Löschmolekül abgegeben werden, so daß sie für einen Ausstrahlungsprozeß nicht mehr zur Verfügung steht. Die Umwandlung der Anregungsenergie in andere Energieformen kann nach der Art der Stöße II. Art sich vollziehen. Die Anregungsenergie des polymeren Moleküls wird teilweise in kinetische Energie und teilweise auch in Anregungsenergie des Stoßpartners übergeführt. Voraussetzung für die Löschung eines Lichtquantes nach unserem Modell muß sein, daß das Fremdmolekül beim Zusammenstoß mit dem fluoreszierenden Molekül gerade in diesem Augenblick ein angeregtes Einzelmolekül antrifft oder daß während der Dauer des Aneinanderhaftens der Stoßpartner infolge der Energiefortleitung die Energie eines Lichtquantes von einem entfernten Molekül an das eben gestoßene herangeführt wird.

Da in Wirklichkeit in einem polymeren Molekül sicher gleichzeitig mehrere Lichtquanten absorbiert werden können, herrscht in einem derartigen Gebilde ein komplizierter Schwingungszustand als Folge der Energieübertragung der Elektronen untereinander. Bei gleichzeitiger Aufnahme von „n"-Quanten läßt sich infolge der Überlagerung der Schwingungen auch der Fall erdenken, daß innerhalb des polymeren Moleküls eine Art Quantensummierung[58]) stattfinden kann, so daß ein stoßendes Fremdmolekül die vielfache Energie eines einzelnen Lichtquantes auf einmal aufnehmen könnte. Für das stoßende Lösch-

[57]) G. Scheibe und L. Kandler, Anisotropie organischer Farbstoffmoleküle, Nebenvalenzbindung als Energieüberträger. Naturwiss. **26**, 412 (1938).

[58]) G. Scheibe, Über den Mechanismus der Sensibilisierung photochemischer Reaktionen durch Farbstoffe, insbesondere der Assimilation. Naturwiss. **25**, 795 (1937).

molekül könnte dies aber auch bei nichtgleichzeitiger Aufnahme mehrerer Quanten erreicht werden, nämlich dann, wenn während der Stoßzeitdauer in rascher Folge die Energie zweier oder mehrerer Quanten mittels des Mechanismus der Energieübertragung herangeführt wird.

Von J. Weiss und H. Fischgold[59]) ist ein neuartiger Mechanismus der Energieübertragung zum Assimilationsproblem der grünen Pflanzen entwickelt worden. Folgender Gedanke liegt diesem Modell zugrunde.

Das Molekül A eines größeren Molekülkomplexes absorbiert ein Quant h. ν. (Fig. 31) und wird dabei auf eine angeregte Bahn gehoben.

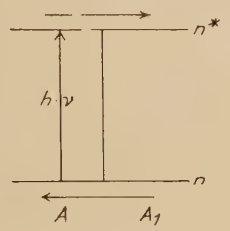


Fig. 31

Es hinterläßt dann eine unbesetzte Bahn im Grundzustand. Das gehobene Elektron soll nun zum nächsten Molekül weiterwandern, indem es dort die gleiche Anregungsstufe besetzt und dieses Atom vorübergehend zu einem negativen Ion macht. Der Elektronenmangel im Grundzustand des Moleküles A wird ausgeglichen durch eine Wanderung des Grundelektrons von A_1 nach A. Auf diese Weise ist daher die Anregungsenergie von A nach A_1 weitergeleitet worden. Die Wiederholung dieses Vorganges verpflanzt die Anregungsenergie dann durch den ganzen Komplex hindurch. Als Ursache dieses Elektronenaustausches — es handelt sich hier im Gegensatz zu den vorherigen Anschauungen um eine wirkliche Ortsveränderung eines einzelnen Elektrons — werden quantenmechanische Resonanzkräfte angenommen. Der Transport eines Elektrons von Molekül zu Molekül geht nach diesem Modell ohne Energieverlust vor sich. Es erfolgt sozusagen die Verschiebung einer Ladung auf einer Äquipotentialfläche, was bekanntlich keine Energie erfordert.

Wir können dieses Modell auch bei unseren Farbstoffkomplexen anwenden. Fig. 32 stellt ein polymeres Molekül schematisch dar, wobei jede einzelne Zelle ein Einzelmolekül innerhalb des Polymerisates bedeutet.

[59]) J. Weiss und H. Fischgold, Nature **141**, 248 (1938). Mechanism of Propagation of Elektronik-Excitation Energy and Photosynthesis in Plants.

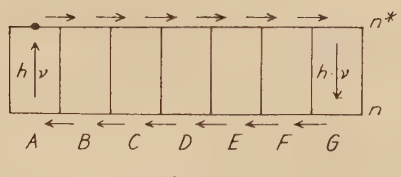


Fig. 32

Molekül A hat ein Quant absorbiert und dieses bis G weitergeleitet nach dem eben beschriebenen Vorgang. Bei G erfolgt wieder Ausstrahlung. Auch nach diesem Modell brauchte bei G keine Ausstrahlung zu erfolgen, der Vorgang der Elektronenwanderung könnte sich nun in gleicher Weise wieder in entgegengesetzter Richtung bewegen. Es ergibt sich also, wie bei dem Bild schwingender Elektronen, auch hier die Möglichkeit des Fluktuierens der Energie im Polymerisat. Es ist anzunehmen, daß bei sehr langen Komplexen schon unterwegs eine Ausstrahlung erfolgen kann, bevor die Energie bzw. das Elektron die ganze Kette durchlaufen hat.

Erhebt man z. B. als Postulat die Forderung, daß die Energiefortleitung sich innerhalb der Verweilzeit des polymeren Moleküls, also innerhalb Zeiten, die kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sec, abspielen muß, so folgert daraus 1. eine Bestätigung des vorhergehenden Satzes und 2. eine außerordentlich hohe Fortleitungsgeschwindigkeit der Elektronen bzw. der Anregungsenergie.

Mit diesem Modell läßt sich versuchsweise auch eine Erklärung geben für die Möglichkeit der Ausstrahlung eines Lichtquantes, bevor es das ganze Polymerisat durchlaufen hat (siehe Fig. 33).

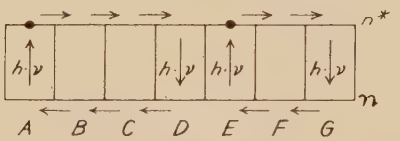


Fig. 33

Fig. 33 stellt ein polymeres Molekül dar, das zwei Lichtquanten absorbiert, bei A und bei E. Wird das bei E einfallende Lichtquant gerade in dem Augenblick absorbiert, wo das bei Molkül A angeregte Elektron infolge der Energiewanderung bereits bis zum Molekül D gewandert ist, so kann dieses nicht weiter bis E wandern, weil dort schon der angeregte Zustand besetzt ist. Es wird also gezwungen, bei D unter Aussendung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand überzugehen.

Der Fluoreszenzlöschvorgang läßt sich bei Annahme des gleichen Reduktionsprozesses wie

beim Chinolinrot nach folgendem Schema verstehen (Abb. 34).

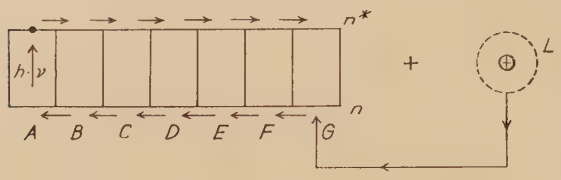


Fig. 34

Löschmolekül „L" gibt ein Elektron ab zur Besetzung des infolge des Elektronentransportes freigewordenen Grundzustandes in „G". Das bei „G" im angeregten Niveau sich befindliche Elektron kann dann nicht in den Grundzustand zurückgehen. Die Fluoreszenz eines Quantes ist damit gelöscht.

Bei gleichzeitiger Anlagerung mehrerer Löschmoleküle an ein polymeres Riesenmolekül an verschiedenen Stellen können auf die beschriebene Weise gleichzeitig auch mehrere Quanten gelöscht werden.

Das aus den Fluoreszenzlöschversuchen gewonnene Ergebnis der Energieübertragung in polymeren Farbstoffkomplexen liefert einen Beitrag zu dem heute schon umfangreichen Gebiet des Problems der Energieübertragung in größeren Molekülkomplexen. Verschiedene Forschungen von rein physikalischer, von physikochemischer und auch biologischer Seite her haben das Vorhandensein einer Energiefortleitung in Molekülaggregaten wahrscheinlich gemacht[60–63]). Zu diesem Problem möge hier noch eine Beobachtung erwähnt werden, die im Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München an fluoreszierenden Gläsern gemacht wurde[64]). Es handelt sich hier um die Untersuchung der Lumineszenz dreier verschiedenartiger Gläser bei wechselndem Eisenoxyd-Gehalt. Die Lumineszenz dieser Glasarten wird mit zunehmendem Gehalt an Fe_2O_3 teilweise gelöscht, also Fluoreszenzlöschung an festen Substanzen. Berechnet man sich aus diesen Versuchen für verschiedene Fe_2O_3-Gehalte das Verhältnis der Atomprozente an zugesetzten Fe-Atomen zu den Atomprozenten der lumineszierenden Metallatome, so ergeben sich dabei folgende Werte:

PbO-haltiges Glas $\sim 1:35$
SnO-haltiges Glas $\sim 1:20$
Sb_2O_3-haltiges Glas $\sim 1:10$

d. h. also, um gut meßbare Löschwerte zu erhalten, benötigt z. B. auf 35 erregbare Metallatome nur ein Eisenatom. Wir treffen hier also auf die gleichen Erscheinungen, wie sie an den polymeren Farbstoffen beobachtet wurden. Dieses Ergebnis läßt sich ebenfalls nur unter Annahme einer Energieübertragung verstehen[65]).

V. Formale Darstellung der Fluoreszenzlöschkurve polymerisierter Lösungen. Bestimmung des Polymerisationsgrades.

In Anlehnung an die theoretischen Überlegungen bei der Ableitung der Löschformel für die Fluoreszenzlöschung des Chinolinrots durch Brenzkatechin kann in derselben Weise versucht werden, mittels einer Gleichgewichtsbetrachtung die mathematische Form der Löschkurve eines Systems: „polymer gelöster fluoreszierender Farbstoff und monomer gelöste Löschsubstanz" abzuleiten. Auf der neuen Erkenntnis der Energiefortleitung fußend, läßt sich der beim Chinolinrot gemachte Ansatz in der Weise abändern, daß das Reaktionsschema für die Löschung der polymeren Fluoreszenz nun folgendermaßen lautet:

$$A_p + B \rightleftharpoons (A_pB) + Q_p \text{ cal}. \qquad (1)$$

Hierin bedeuten A_p die polymeren Moleküle, B die Löschmoleküle, (A_pB) die ausgelöschten Molekeln, Q_p die dieser Reaktion entsprechende Wärmetönung. Gleichung 1 soll dabei bedeuten, daß ein einzelnes Löschmolekül die Energie eines einzelnen Lichtquantes, welches den ganzen polymeren Komplex zu durchlaufen vermag, aufnimmt. Werden „n" Farbstoffmoleküle im Polymerisat gleichzeitig angeregt, so kann die Fluoreszenz dieser n-Lichtquanten durch n an das Polymerisat sich anlagernde Fremdstoffmoleküle B gelöscht werden. Für jedes einzelne Fremdmolekül gilt die angeführte Beziehung.

Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion lautet dann:

$$K_p = \frac{c_{A_p} \cdot c_B}{c_{(A_pB)}}. \qquad (2)$$

Ferner gelten die bekannten stöchiometrischen Beziehungen:

$$c_{(A_pB)} = c_{A_{p_0}} - c_{A_p} = c_{B_0} - c_B \qquad (3)$$

[60]) F. Möglich und M. Schön, Naturwiss. **26** (1938).
[61]) N. Riehl, Ann. Physik **29**, 636 (1937).
[62]) Kurt Wohl, Zur Theorie der Assimilation. Z. physik. Chem. Abt. B **37**, 105 (1937).
[63]) R. Kaplan, Naturwiss. **1940**, 79.
[64]) Herrn A. Schöntag bin ich für die Überlassung von Meßergebnissen zu Dank verpflichtet.
[65]) Eine ähnliche Erscheinung auch an Zinkphosphoren beobachtet von Lewy und West (s. Angew. Chem. **52**, 89, 1939).

In den beiden Gleichungen bedeuten:

1. $c_{A_{p_0}}$ = die ursprüngliche Konzentration der polymeren Moleküle des fluoreszierenden Stoffes A.
2. c_{A_p} = die im Gleichgewicht K_p herrschende Konzentration der polymeren Moleküle des fluoreszenzierenden Stoffes A.
3. $c_{(A_pB)}$ = die im Gleichgewicht K_p herrschende Konzentration der gelöschten Moleküle.
4. c_B und c_{B_0}.

Aus Gleichung (2) folgt:

$$K_p \cdot \frac{c_{(A_pB)}}{c_{A_p}} = c_B$$

und aus (3): $c_B = c_{B_0} - c_{A_{p_0}} + c_{A_p}$.

Gleichsetzung beider Ausdrücke ergibt dann:

$$K_p \cdot \frac{c_{(A_pB)}}{c_{A_p}} = c_{B_0} - c_{A_{p_0}} + c_{A_p} \qquad (4)$$

und wenn wir noch Gleichung (3) einsetzen für $c_{(A_pB)}$, dann erhalten wir:

$$K_p \cdot \frac{(c_{A_{p_0}} - c_{A_p})}{c_{A_p}} = K_p \cdot \left(\frac{c_{A_{p_0}}}{c_{A_p}} - 1\right) = \\ = c_{B_0} - c_{A_{p_0}} + c_{A_p}. \qquad (4a)$$

Ist c_{A_0} = die eingewogene monomolekulare Konzentration des Farbstoffes, so können wir für die hochkonzentrierten polymerisierten Lösungen in erster Annäherung setzen:

$$c_{A_{p_0}} = \frac{1}{p} \cdot c_{A_0} \qquad (5)$$

und analog

$$c_{A_p} = \frac{1}{p} \cdot c_A, \qquad (5a)$$

wenn „p" den Polymerisationsgrad in der Lösung bedeutet. Unter diesem „p" muß ein mittlerer Polymerisationsgrad verstanden werden, da in Wirklichkeit kein einheitlicher Polymerisationsgrad vorhanden ist, wegen der schon früher erwähnten Verteilungsfunktion der Molekülgrößen. Gleichung (5) und (5a) stimmen daher um so weniger mit der Wirklichkeit überein, je geringer die Konzentration der polymerisierten Lösungen ist, da dann ein größerer Bruchteil der Moleküle im nichtpolymerisierten Zustand vorliegt. Setzen wir Gleichung (5) und (5a) in die rechte Seite von Gleichung (4a) ein, so ergibt sich:

$$K_p \cdot \left(\frac{c_{A_{p_0}}}{c_{A_p}} - 1\right) = c_{B_0} - \frac{1}{p} \cdot c_{A_0} + \frac{1}{p} \cdot c_A$$

oder

$$K_p \cdot \left(\frac{c_{A_{p_0}}}{c_{A_p}} - 1\right) = c_{B_0} - \frac{1}{p} \cdot (c_{A_0} - c_A). \qquad (6)$$

Die Größen $c_{A_{p_0}}$ und c_{A_p} müssen noch in Beziehung zur Intensität der Fluoreszenz gesetzt werden. Jede einzelne polymere Molekel liefert einen Beitrag zur Fluoreszenz, wobei wir nur die Annahme machen, daß in jedem einzelnen Polymerisat im Mittel die gleiche Zahl von fluoreszierenden Einzelmolekülen vorhanden ist. Die genaue Kenntnis dieser Zahlengröße ist für diese Betrachtungen völlig belanglos. Wir können demnach die Beziehungen $J_0 = b \cdot c_{A_{p_0}}$ und $J = b \cdot c_{A_p}$ dafür setzen. Führen wir diese beiden Ausdrücke in Gleichung (6) ein, dann ergibt sich der Ausdruck:

$$K_p \cdot \left(\frac{J_0}{b} \cdot \frac{b}{J} - 1\right) = c_{B_0} - \frac{1}{p}(c_{A_0} - c_A)$$

oder hieraus:

$$\frac{J_0}{J} = 1 + \frac{1}{K_p} \cdot \left[c_{B_0} - \frac{1}{p} \cdot (c_{A_0} - c_A)\right]$$

oder

$$J = J_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p} \cdot \left[c_{B_0} - \frac{1}{p}(c_{A_0} - c_A)\right]}. \qquad (7)$$

Man erhält also genau wie bei der Löschung monomer gelöster fluoreszierender Farbstoffe als Form der Löschkurve eine Hyperbel. Die Gleichung (7) läßt sich in folgender Weise umformen: An Stelle des Ausdruckes $\frac{1}{p} \cdot (c_{A_0} - c_A)$ können wir wieder setzen:

$$\frac{1}{p} \cdot c_{A_0} - \frac{1}{p} \cdot c_A = c_{A_{p_0}} - c_{A_p}.$$

Die Löschkurve lautet dann:

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{1}{K_p} \cdot \left[c_{B_0} - (c_{A_{p_0}} - c_{A_p})\right]}. \qquad (7a)$$

Hierin sind unbekannte Größen K_p, $c_{A_{p_0}}$ und c_{A_p}. Wir treffen nun eine erlaubte Vereinfachung, ähnlich wie sie bei der Löschformel für monomere fluoreszierende Farbstoffe ausgeführt wurde. Die im Gleichgewicht herrschende Konzentration c_{A_p} der nichtgelöschten Farbstoffmoleküle wird vernachlässigt gegen $c_{A_{p_0}}$. Gleichung (7a) geht dann über in

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{1}{K_p} \cdot [c_{B_0} - c_{A_{p_0}}]} \qquad (8)$$

oder

$$\boxed{J = \frac{J_0}{1 + \frac{1}{K_p} \cdot \left[c_{B_0} - \frac{1}{p} \cdot c_{A_0}\right]}} \qquad (8a)$$

Diskussion der Formel 8a:

Die vorliegende Formel zeigt eine Abhängigkeit des Löschgrades vom Polymerisationsgrad an. Leider kann diese Abhängigkeit aber nicht exakt diskutiert werden, da der Zusammenhang zwischen Farbstoffkonzentration c_{A_0} und Polymerisationsgrad „p" nicht genau bekannt ist. Wir wissen zwar, daß mit wachsender Farbstoffkonzentration auch der Polymerisationsgrad zunimmt, aber nicht nach welcher Funktion sich das vollzieht. Eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration auf das Doppelte bewirkt aber sicher eine weit größere Zunahme des Polymerisationsgrades, so daß die Größe $c_{A_0} : p$ in Gleichung (8a) mit wachsendem c_{A_0}, wegen des rascheren Anwachsens von p immer kleiner wird. Dann wird aber auch die Fluoreszenzintensität I kleiner, der Löschgrad also größer (siehe Formel). Die Formel bestätigt also die beispielsweise bei der Löschung mittels OH-Ionen am Mononaphto-Pseudosiozyanin-diäthylchlorid gefundenen Ergebnisse.

Für:

$c_{B_0} = c_{A_{p_0}}$ [siehe Gleichung (8)] $\rightarrow J = J_0$

$c_{B_0} = \infty; \rightarrow J = 0.$

Für Werte von $c_{B_0} < c_{A_{p_0}}$ erfüllt die Gleichung (8) die Wirklichkeit nicht. Für $p = 1$ geht die Gleichung (8a) über in die Formel der Löschkurve der monomer gelösten fluoreszierenden Farbstoffe, da dann auch c_{A_0} gegen c_{B_0} vernachlässigt werden darf.

Lösungen verschiedenen Polymerisationsgrades entspricht ein verschiedener Wert der Gleichgewichtskonstante K_p.

Für verschiedene Werte der Fremdstoffkonzentration c_{B_0} muß, um der Gleichung (8) Genüge zu leisten, bei konstantem Polymerisationsgrad die Gleichgewichtskonstante K_p bei unveränderter Temperatur konstant bleiben. Messen wir also bei verschiedenen Zusatzkonzentrationen der Löschsubstanz die Löschgrade, so ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentration der polymeren Moleküle zu bestimmen:

Es ergibt sich aus Gleichung (8):

$$K_p = \frac{c_{B_0} - c_{A_{p_0}}}{\left(\frac{J_0}{J}\right) - 1}; \qquad (9)$$

nun gilt:

$$K_{p_{(c_{B_{0_1}})}} = K_{p_{(c_{B_{0_2}})}} = K_p,$$

also

$$\frac{c_{B_{0_1}} - c_{A_{p_0}}}{\frac{J_0}{J_1} - 1} = \frac{c_{B_{0_2}} - c_{A_{p_0}}}{\frac{J_0}{J_2} - 1}$$

oder hieraus:

$$(c_{B_{0_1}} - c_{A_{p_0}}) \cdot \left[\frac{\left(\frac{J_0}{J_2}\right) - 1}{\left(\frac{J_0}{J_1}\right) - 1}\right] = (c_{B_{0_2}} - c_{A_{p_0}})$$

oder:

$$c_{A_{p_0}} = \frac{c_{B_{0_2}} - a \cdot c_{B_{0_1}}}{(1 - a)}, \qquad (10)$$

wenn

$$a = \frac{\left(\frac{J_0}{J_2}\right) - 1}{\left(\frac{J_0}{J_1}\right) - 1}.$$

Aus dieser Beziehung kann $c_{A_{p_0}}$ errechnet werden. Für drei verschieden konzentrierte Lösungen des Farbstoffes Pseudoisozyanin-diäthylchlorid sind in der folgenden Tabelle IX die $c_{A_{p_0}}$-Werte eingetragen.

Bei der Betrachtung der berechneten Werte von $c_{A_{p_0}}$ erkennt man, daß diese nur innerhalb eines bestimmten c_{B_0}-Bereiches konstant bleiben (innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit der Löschkurven). Für größere Werte von c_{B_0} stellt sich eine systematische Abnahme der $c_{A_{p_0}}$-Werte ein, bis diese schließlich negative Beträge annehmen. Diese negativen Beträge sind natürlich sinnlos. Das deutet darauf hin, daß eben für größere Werte der Fremdstoffkonzentration die Gleichung 8a mit dem Experiment nicht mehr übereinstimmt.

Vergleicht man die einer bestimmten Farbstoffkonzentration zugehörigen Werte von $c_{A_{p_0}}$ untereinander, so zeigt sich, daß mit wachsender Farbstoffkonzentration die Konzentration der polymeren Molekeln abnimmt. Dieser Befund ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß der Polymerisationsgrad außerordentlich rasch mit der Konzentration des Farbstoffes ansteigt. Mittels der Gleichung (9) läßt sich aus der Kenntnis der $c_{A_{p_0}}$-Werte die Gleichgewichtskonstante K_p berechnen. In Tabelle X sind für die Farbstoffkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. die aus verschiedenen c_{B_0}-Werten errechneten Werte von K_p eingetragen.

Es ist nach Gleichung (9):

$$K_p = \frac{c_{B_0} - c_{A_{p_0}}}{\frac{J_0}{J} - 1}.$$

Aus den ersten 8 Werten von K_p ergibt sich im Mittel:

$$K_p = 9{,}64 \cdot 10^{-5} \text{ mol/Ltr.}$$

Man ersieht aus der Tabelle, daß für die ersten 8 Werte von K_p eine verhältnismäßig gute Konstanz gewahrt bleibt, erst dann tritt ein stärkeres Abweichen der Werte untereinander auf.

Tabelle IX. Pseudoisozyanin-diäthylchlorid.

Nr.	$c_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. c_{B_0} mol/Ltr.	$c_{A_{p_0}}$ mol/Ltr.	$c_{A_0} = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. c_{B_0} mol/Ltr.	$c_{A_{p_0}}$ mol/Ltr.	$c_{A_0} = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. c_{B_0} mol/Ltr.	$c_{A_{p_0}}$ mol/Ltr.
1	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 6 \cdot 10^{-7}$	$4{,}33 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 2 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
2	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 7 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 7 \cdot 10^{-7}$	$4{,}34 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 3{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
3	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 8 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 8 \cdot 10^{-7}$	$4{,}34 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 3{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}03 \cdot 10^{-7}$
4	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 9 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 9 \cdot 10^{-7}$	$4{,}28 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 4 \cdot 10^{-7}$	$0{,}94 \cdot 10^{-7}$
5	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 1 \cdot 10^{-5}$	$4{,}17 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 1 \cdot 10^{-6}$	$4{,}28 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 5 \cdot 10^{-7}$	$0{,}72 \cdot 10^{-7}$
6	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 2 \cdot 10^{-5}$	$4{,}12 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}60 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 6 \cdot 10^{-7}$	$0{,}50 \cdot 10^{-7}$
7	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}93 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 7 \cdot 10^{-7}$	$0{,}27 \cdot 10^{-7}$
8	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 4 \cdot 10^{-5}$	$3{,}61 \cdot 10^{-6}$	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 1 \cdot 10^{-5}$	$-2{,}3 \cdot 10^{-7}$ sinnlos	$c_{B_{0_1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ $c_{B_{0_2}} = 9 \cdot 10^{-7}$	$-0{,}17 \cdot 10^{-7}$ sinnlos
9	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}23 \cdot 10^{-6}$				
10	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}48 \cdot 10^{-6}$				
11	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $c_{B_{0_2}} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$-0{,}18 \cdot 10^{-6}$ sinnlos				

Tabelle X.

$c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. Pseudoisozyanin-diäthylchlorid

c_{B_0} mol/Ltr.	K_p mol/Ltr.
$5 \cdot 10^{-6}$	$9{,}60 \cdot 10^{-5}$
$6 \cdot 10^{-6}$	$9{,}81 \cdot 10^{-5}$
$7 \cdot 10^{-6}$	$9{,}87 \cdot 10^{-5}$
$8 \cdot 10^{-6}$	$9{,}91 \cdot 10^{-5}$
$9 \cdot 10^{-6}$	$9{,}91 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$8{,}77 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-5}$	$8{,}77 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^{-5}$	$10{,}5 \cdot 10^{-5}$
$4 \cdot 10^{-5}$	$13{,}7 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$17{,}4 \cdot 10^{-5}$

Die Kenntnis der $c_{A_{p_0}}$-Werte gestattet uns, die Fluoreszenzlöschkurve nach Gleichung (8) theoretisch zu berechnen. In Fig. 35 und 36 sind die theoretisch errechneten Löschkurven für $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. zum Vergleich mit den tatsäch ich gemessenen Kurven wiedergegeben. Der Vergleich der theoretisch errechneten Kurven mit den experimentell bestimmten Kurven zeigt, daß bis etwa $c_{B_0} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr. bei $c_{A_0} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und bis etwa $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol/Ltr. bei $c_{A_0} = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Kurven herrscht, bei größeren c_{B_0}-Werten aber eine starke Divergenz auftritt, deren Beginn etwa dort liegt, wo die Löschgrade allmählich einem Sättigungswert zustreben. Aus dem bisher angedeuteten folgt nun zweierlei: 1. Die grobe Vernachlässigung von c_{A_p} gegen $c_{A_{p_0}}$ ist also erlaubt. 2. Diese beobachtete Abweichung kann nicht auf diese Vernachlässigung zurückgeführt werden, denn ein durch die Vernachlässigung von c_{A_p} auftretender Unterschied zwischen theoretischer und experimenteller Kurve müßte gerade ja bei kleinen Werten von c_{B_0}, d. h. in der Gegend des Schwellenwertes auftreten. Als Ursache dieser Differenz kann vielmehr das schon früher Gesagte verantwortlich gemacht werden. Der Teil der Löschkurve, der noch nicht im Sättigungsgebiet der Löschung sich befindet, läßt sich also gut wiedergeben durch die in Gleichung (8) ausgedrückte Beziehung.

Berechnet man sich für die übrigen Lösungskonzentrationen $c = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. und

$c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. die Gleichgewichtskonstanten, so findet man als Mittelwerte der konstanten Anfangswerte von K_p:

K_p für $(2 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.$) = \sim 4 \cdot 10^{-6}$ mol/Ltr.
K_p für $(3 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.$) = \sim 2 \cdot 10^{-6}$ mol/Ltr.

Die Gleichgewichtskonstante ist also abhängig vom Polymerisationsgrad.

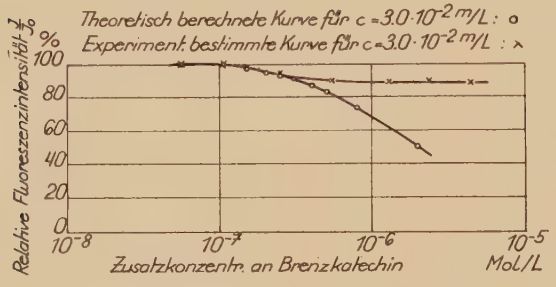


Fig. 35

Wie aus der Konstanz der $c_{A_{p_0}}$-Werte hervorgeht (Tabelle X) ist diese bei der niedrigeren Farbstoffkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. über eine größere Anzahl von Meßpunkten gewahrt. Die Formel 8 genügt daher der Wirklichkeit am besten bei kleineren Farbstoffkonzentrationen.

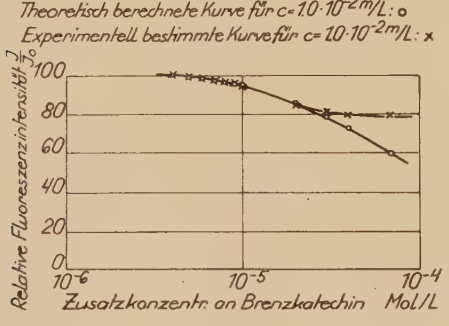


Fig. 36

Bestimmung des Polymerisationsgrades:

Aus den berechneten Konzentrationen der polymeren Moleküle in der Lösung läßt sich unter Zugrundelegung der Beziehung $p = \frac{c_{A_0}}{c_{A_{p_0}}}$ ein mittlerer Polymerisationsgrad p bestimmen. Daraus ermitteln sich für Pseudoisozyanin-diäthylchlorid für drei verschiedene Farbstoffkonzentrationen folgende Werte:

$c_{A_0} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.	$p_1 = 2000$ —3000
$c_{A_0} = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.	$p_2 = 40000$—50000
$c_{A_0} = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.	$p_3 = 300000$

Der Berechnung von p sind die Mittelwerte der konstant bleibenden $c_{A_{p_0}}$-Werte zugrunde gelegt.

Das Verhältnis der Polymerisationsgrade ergibt sich dann zu:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sim\frac{1}{20};\quad \frac{p_2}{p_3} = \sim\frac{1}{6};\quad \frac{p_1}{p_3} = \sim\frac{1}{100}.$$

Nehmen wir den wahrscheinlichsten Abstand zweier Einzelmoleküle im Polymerisat an zu ungefähr 4,5 Å[66]), so ergeben sich für die drei ermittelten Polymerisationsgrade die Kettenlängen der polymeren Moleküle nach der Beziehung

$$L = (p - 1) \cdot 4{,}5\ \text{Å} = (p - 1) \cdot \frac{4{,}5}{10^8}\ \text{cm}$$

zu:

$L_1 = \sim 0{,}0001$	cm
$L_2 = \sim 0{,}002$	cm
$L_3 = \sim 0{,}01$	cm

Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen Kurve und der theortisch ermittelten Kurve ergibt sich bei der Anwendung der Formel 8 auf die Mononaphtofarbstofflösung $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr. Berechnet man sich nach Gleichung (10) die Werte von $c_{A_{p_0}}$, so ergibt für alle c_{B_0}-Werte längs der ganzen experimentellen Kurve ein nahezu konstantes $c_{a_{p_0}}$. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in der folgenden Tabelle angeführt. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß die $c_{A_{p_0}}$-Werte vom 1. bis zum 6. Wert etwa langsam ansteigen, um dann systematisch wieder kleiner zu werden, das bedeutet, daß die theoretisch berechnete Kurve (aus dem Mittelwert von $c_{A_{p_0}}$ zu berechnen) im Anfangs- und Endgebiet vor der experimentellen Kurve um einen kleinen Betrag abweichen würde.

Aus dem Mittelwert von $c_{A_{p_0}}$ errechnet sich nach der Beziehung

$$p = \frac{c_{A_0}}{c_{A_{p_0}}}$$

der mittlere Polymerisationsgrad zu:

$$p = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4{,}53 \cdot 10^{-5}} = 22, \text{ also } p = \sim 20.$$

Unter Zugrundelegung des gleichen Molekülabstandes im Polymerisat wie beim Pseudoisozyanin-diäthylchlorid ergibt sich daraus eine Kettenlänge von $L = 0{,}00000085$ cm.

[66]) G. Scheibe, Stereoisomerie, Konstitution und Eigenschaften reversibel polymerer Farbstoffe. Angew. Chem. **52**, 130 (1900).

Tabelle XI.

Monoaphto-Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/Ltr.

Nr.	c_{B_0} mol/Ltr.	$c_{A_{p_0}}$ in mol/Ltr.
1	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 6 \cdot 10^{-5}$	$4{,}33 \cdot 10^{-5}$
2	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 7 \cdot 10^{-5}$	$4{,}61 \cdot 10^{-5}$
3	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 8 \cdot 10^{-5}$	$4{,}66 \cdot 10^{-5}$
4	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 9 \cdot 10^{-5}$	$4{,}70 \cdot 10^{-5}$
5	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 1 \cdot 10^{-4}$	$4{,}75 \cdot 10^{-5}$
6	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}83 \cdot 10^{-5}$
7	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}77 \cdot 10^{-5}$
8	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}64 \cdot 10^{-5}$
9	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 1 \cdot 10^{-3}$	$4{,}33 \cdot 10^{-5}$
10	$c_{B_{0_1}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}70 \cdot 10^{-5}$

Mittelwert von $c_{A_{p_0}} = 4{,}53 \cdot 10^{-5}$ mol/Ltr.

Die Ergebnisse dieser Rechnung liefern eine Bestätigung der Annahme, daß die Kettenlänge der polymeren Moleküle konzentrationsabhängig ist, eine bei polymeren Systemen häufig auftretende Erscheinung. Die Molekülgröße polymerer Lösungen[67]) unterliegt in vielen Fällen einer ganzen Reihe wirksamer Faktoren; so werden die Moleküldimensionen beipsielsweise bestimmt durch die Art von Fremdstoffzusätzen, das p_H, die Zeit, Konzentration, Lösungsmittel und Temperatur. Bei der Besprechung der Löschversuche ergab sich die Feststellung, daß durch Brenzkatechinzusatz eine kleine weitere Polymerisation auftrat. Die Anwendung unserer Meßmethode bedeutet daher einen Eingriff in die Struktur der polymerisierten Lösungen. Die Rechenergebnisse geben uns also nicht die tatsächlichen Verhältnisse genau wieder. Nun ist allerdings bei Verwendung von Brenzkatechin diese zusätzliche Polymerisation so klein, daß man sie praktisch überhaupt nicht zu berücksichtigen braucht. (Bei Verwendung von OH-Ionen als Löschsubstanz wirkt sich dieser Effekt bedeutend stärker aus.) Der früher angeführten geringen Reproduzierbarkeit wegen darf den Absolutwerten von p auch nur eine geringe Genauigkeit zugeschrieben werden. Die angegebenen Werte können mit einem Fehler bis zu ~50 Proz. behaftet sein. Die zur Berechnung benützten Kurven stellen eine obere gemessene Grenze innerhalb des Streubereiches der Messungen dar, die p-Werte können daher etwa um 50 Proz. kleiner sein als die angegebenen Zahlen.

Wendet man die Formel 8 auf die Ergebnisse der Fluoreszenzlöschung mittels $(OH)^-$-Ionen bei Pseudoisozyanin-Diäthylchlorid $c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. an, dann zeigt sich, daß die berechneten $c_{A_{p_0}}$-Werte keinerlei Konstanz untereinander aufweisen, vielmehr nach einem systematischen Gang voneinander abweichen. Außerdem sind sie um etwa 2—3 Zehnerpotenzen größer als die am gleichen Farbstoff bei Brenzkatechin als Löschsubstanz ermittelten Werte von $c_{A_{p_0}}$ (siehe Tabelle XII).

Tabelle XII.

Pseudoisozyanin-diäthylchlorid $c = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr.

Nr.	c_{B_0} in mol/Ltr.	$c_{A_{p_0}}$ in mol/Ltr.
1	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$6{,}59 \cdot 10^{-5}$
2	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$	$6{,}50 \cdot 10^{-5}$
3	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 2{,}94 \cdot 10^{-4}$	$6{,}07 \cdot 10^{-5}$
4	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 4{,}70 \cdot 10^{-4}$	$5{,}43 \cdot 10^{-5}$
5	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$
6	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 1{,}76 \cdot 10^{-3}$	$1{,}14 \cdot 10^{-5}$
7	$c_{B_{0_1}} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$ $c_{B_{0_2}} = 2{,}94 \cdot 10^{-3}$	negativer Wert

Aus den beiden ersten Werten ergäbe sich z. B. ein Polymerisationsgrad von ungefähr 500.

Daraus geht hervor, daß die theoretische Kurve nach Gleichung (8) schon ganz zu Anfang von den experimentell ermittelten Kurvenpunkten stark abweicht. Schon bei der Betrachtung

[67]) M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe (Dresden und Leipzig 1936).

der Schwellenwerte für $c = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/Ltr. bei Löschung mit Brenzkatechin und $(OH)^-$-Ionen kam der Unterschied der Löschwirkung beider Substanzen klar zum Ausdruck. Das Verhältnis beider Schwellenwerte beläuft sich etwa zu: 1:400, d. h. bei einer etwa 400mal kleineren Fremdstoffkonzentration löscht das Brenzkatechinmolekül schon gegenüber dem OH-Ion. Das individuelle Verhalten beider Löschstoffe ist also wesentlich voneinander verschieden. Da das OH-Ion ein starker Elektrolyt ist, läßt sich vielleicht diese Abweichung durch eine starke Hydratisierung der OH-Ionen erklären. Die Löschwirkung der OH-Ionen wird daher sicher von einem viel verwickelteren Mechanismus bestimmt, der von der einfachen Beziehung in Gleichung (8) nicht richtig wiedergegeben wird. Die Formel 8 berücksichtigt z. B. nicht die speziellen atomphysikalischen Daten der Reaktionspartner, sie stellt nur eine reaktionskinetische formale Beschreibung des Löschvorganges dar und gibt daher über die im einzelnen sehr verwickelten Vorgänge keinen Aufschluß.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit I und II berichtet über Fluoreszenzuntersuchungen, insbesondere Fluoreszenzlöschmessungen an monomer und reversibelpolymer gelösten Monomethin-zyanin-Farbstoffen. Die wesentlichsten Ergebnisse lassen sich in den folgenden Zeilen kurz zusammenfassen.

Zur Löschung der Fluoreszenz der genannten Verbindungen eignen sich besonders organische Löschsubstanzen, wie Phenole, Di- und Trioxybenzole und von den anorganischen Löschern besonders das OH-Ion. Es zeigt sich dabei, daß die Fluoreszenzlöschverhältnisse bei monomer gelösten fluoreszierenden Farbstoffen und bei reversibel-polymer gelösten fluoreszierenden Monomethin-zyaninen sich grundsätzlich voneinander unterscheiden. Während die Empfindlichkeit der Fluoreszenz aller monomer gelösten Farbstoffe auf Fremdstoffzusätze nur gering ist, läßt sich bei den reversibel-polymeren Monomethin-zyaninen eine ganz wesentlich höhere Empfindlichkeit der Fluoreszenz gegenüber Fremdstoffen feststellen. Gedeutet wird dieser bei den polymerisierten Farbstoffen beobachtete Effekt durch eine in polymeren Molekeln dieser Körperklasse vorhandene Fortleitungsmöglichkeit der Anregungsenergie des eingestrahlten Lichtes. In kürzeren mathematischen Ausführungen wird eine formale Darstellung der Fluoreszenzlöschkurven für monomer und polymer gelöste fluoreszierende Farbstoffe auf Grund kinetischer Vorstellungen gegeben und unter anderem z. B. die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Konzentration des fluoreszierenden Farbstoffes nachgewiesen. Aus der für polymerisierte fluoreszierende Farbstoffe abgeleiteten Löschformel ergibt sich die Möglichkeit der Bestimmung von Polymerisationsgraden. Für die untersuchten polymerisierten Monomethin-zyanine ergeben sich hierfür Werte von ~ 10 bis $\sim 10^5$, je nach Maßgabe der Farbstoffkonzentration.

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit. (1)

Von E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn.[1])

(Eingegangen am 9. August 1940)

1. Einleitung.

Die Untersuchungen von Keratinfasern befassen sich vielfach mit dem Schwefelgehalt der Wolle sowie verwandter Haargebilde und mit ihrer hohen Beständigkeit gegenüber verdünnten Säuren und Basen. Letzteres wird von vielen Forschern mit der Funktion des Schwefels in Zusammenhang gebracht. Der Schwefelgehalt verschiedener Wollen schwankt je nach der Herkunft zwischen 1,6 Proz. (bei Kammwolle) und 3,4 Proz. (bei Heidschnuckenwolle) (2). Barritt und King (3) geben aus Bestimmungen an einer großen Zahl von Wollen 3—4 Proz an. Noch stärkere Schwankungen im Schwefelgehalt finden diese Autoren innerhalb ein und derselben Wollfaser bei der Analyse von verschiedenen Zellen der Mark-, Rinden- und Schuppensubstanz (4); der Gehalt an Schwefel verringert sich auch von der Haarwurzel zur Haarspitze.

Über die Art und Weise der Schwefelbindung wurde aus den Arbeiten von Moerner (5), später von Rimington (6) und anderen (7) bekannt, daß der gesamte Schwefel als Zystin

[1]) Der letztgenannte Verfasser dankt Herrn Professor Dr. Dr. H. Hörlein für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums.

in der Wolle vorliegt. Die S—S-Brücken sollen danach in den Wollkeratinen ein charakteristisches Bauelement darstellen. In neuerer Zeit konnte Schöberl (8) die Frage nach der Art der Schwefelbindung dahin präzisieren, daß in der ursprünglichen, unveränderten Faser der Gesamtschwefel in Form von Zystin vorliegt und nur durch mehr oder weniger starken Eingriff von außen, durch Wärme, Reagenzien und Licht sekundäre Veränderungen auftreten, die zu einer Unterscheidung zwischen Gesamtschwefel und sogenanntem Zystinschwefel führen. Dieser Unterschied, der je nach der Vorgeschichte der Wolle bis zu 20 Proz. betragen kann, stellt somit ein Maß für eine gewisse Art von Wollschädigung dar.

Bereits E. Fischer (9) erkannte auf Grund von chemischen Untersuchungen, daß die Wollkeratine aus langen Peptidketten von Aminosäuren aufgebaut sind. Waldschmitz-Leitz (10) erweiterte diese Vorstellung durch die Annahme von Verknüpfungen endständiger Gruppen, wodurch längliche Polypeptidringe entstehen sollen, und schreibt derartigen Konfigurationen die Ursache für die ausgeprägte Beständigkeit der Wolle zu. Im Gegensatz hierzu machte Stary (11) erstmalig darauf aufmerksam, daß durch Zystinreste eine Querbindung benachbarter Polypetidketten hergestellt werden könnte, die einen stabilisierenden Einfluß ausüben würde.

Neue Gesichtspunkte im Wollaufbau wurden durch die röntgenographische Erforschung der Wolle durch Astbury und Mitarbeiter (12) aufgefunden, die als wesentliches Ergebnis zwei strukturell verschiedene Mizellen, im einzelnen zwei verschiedene rhombische Elementarzellen, für die ungedehnte und für die gestreckte Wolle einführten. Bei der letzteren (β-Keratin) liegen einfache Zickzackketten vor, die einmal durch starke van der Waals-Kräfte (Rückgratebene = „backbone“) das anderemal durch die „Seitenketten“ („side-chains“) mit ihren benachbarten Ketten verbunden sind. Die nichtgestreckte Form (α-Keratin) hat eine Faltung der Zickzackkette in der Rückgratebene, ohne daß dabei eine Änderung der Seitenketten eintritt, wie die Fig. 1 zeigt.

Die Anordnung der einzelnen Seitenketten, unter denen dem Zystin zufolge seiner kovalenten SS-Bindung die höchste Bedeutung zukommt, war anfänglich in rein statistischer Verteilung gedacht; später, nachdem Bernal und Crowfoot (13), Fankuchen (14), Wyckoff und Corey (15) extrem große Perioden von 100 bis 400 Å bei Proteinen gefunden hatten, vertrat Astbury (16) die Ansicht, daß zwar die einzelnen Aminosäuren wohl Mischkristalle bilden, aber gleichzeitig in größeren Perioden (2^n und 3^m) je nach der Häufigkeit der beteiligten Aminosäuren, geordnet vorkommen[2]). Es scheint deshalb bei den Wollkriställchen angebracht zu sein, den vorgeschlagenen Elementarkörper als Pseudozelle einer in Wirklichkeit längeren Einheitszelle zu bezeichnen. Die gestreckte Form konnte Astbury aus der großen Ähnlichkeit mit der Naturseide erschließen, während andererseits für die Annahme gefalteter Ketten im α-Keratin der Dehnungsmechanismus dieser hochelastischen Fasern herangezogen wurde. Daneben untersuchte Astbury eine große Zahl anderer Proteine, wie Horn, Nägel, Federn, Muskeleiweiß (schwefelarm) u. a., die sich in der Hauptsache auf derselben strukturellen Basis erklären lassen. Über die Micellengröße liegen Angaben von Astbury und Sisson (17), sowie von Speakman (18) vor.

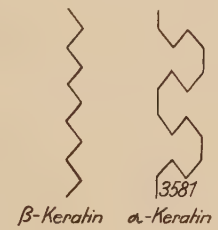


Fig. 1. Schematische Darstellung einer Polypeptidkette in einer Rostebene des β- bzw. α-Keratins.

Nach diesen Autoren sollen die Micellen etwa 100—200 Å dick sein. Dabei sagt Speakman, daß die SS-Brücken, also die Seitenketten, etwa senkrecht (wörtlich: unter einem stumpfen Winkel) zur großen Fläche der Micellen stehen. Die Ausbildung lamellarer Micellen erklärt sich grundsätzlich durch die zwei verschiedenen Bindungsarten in den zueinander senkrechten Richtungen der Rückgratebene bzw. der Seitenketten. Die kräftigere Bindung wird demnach befähigt sein, die benachbarten Polypeptidketten zu einer Lamelle (Rost) zu verknüpfen, die dann als eigentliches Bauelement an der Keratinstruktur teilnimmt. Nach dem Befund

[2]) Mitunter wird die Vermutung ausgesprochen, daß der Aufbau der Wolle überhaupt nicht einheitlich sei, sondern ein Kompositum verschiedenartiger Mizellen und freier Ketten darstellt. Eine Entscheidung darüber stößt jedenfalls hinsichtlich der α-Form auf sehr große Schwierigkeiten, s. w. u.

von Speakman wäre zu erwarten, daß die Rostbildung vornehmlich in der Rückgratebene stattfindet. Eine Bestätigung hierfür läßt sich auch aus einer Arbeit von Astbury und Sisson (19) herleiten, die nach Kompression von Horn in Wasserdampf eine höhere Orientierung, hier allerdings des β-Keratins, feststellen in der Weise, daß die Seitenketten senkrecht zur Quetschebene stehen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen (1), wie sehr die Schwierigkeiten einer systematischen Strukturaufklärung zunehmen, wenn man insbesondere dem nicht gedehnten Zustand der Wolle näher tritt. Auch erkennt man bereits aus dem Beispiel der Rostbildung, die Astbury zunächst in der Ebene, gebildet aus Haupt- und Seitenketten, annahm, daß der Strukturvorschlag keine ganz befriedigende Erklärung gibt. Gerade die Auswertung der Röntgendaten des α-Keratins scheint aber in Anbetracht der außergewöhnlich starken, nicht micellaren (amorphen) Streuung keine eindeutige Aussage zuzulassen. Mit genügender Sicherheit können eigentlich nur der diskrete Reflex am Äquator und die sichelförmige Interferenz im Meridian vermessen werden. Der Anteil der geordneten Bereiche (Micellen) im Sinne der Auffassung nicht individueller Micellarstruktur hochpolymerer Stoffe nach Kratky und Mark (20) bzw. Hermann Abitz, Gerngross (21) liegt wesentlich unter dem Betrag, der von Brill (22) bei Naturseide zu 40—60 Proz. angegeben wurde. Daher ergibt sich die verständliche Tatsache, daß zur Beurteilung des Aufbaus in ebenso starkem Maße die chemischen und mechanischen Eigenschaften herangezogen werden müssen.

Neben dem charakteristischen α-Diagramm der Wolle fand Astbury (19) mit diesem sehr verwandte Strukturen an Federkeratinen, die jedoch gewisse Abweichungen nicht allein in der Größe und Zahl der Micellen, sondern auch im Hinblick auf die Anordnung der auftretenden Interferenzen zeigen. Die Frage, die sich unmittelbar erhebt, ist, ob sich alle α-Keratine auf ein und dieselbe Struktur zurückführen lassen, vorausgesetzt, daß man eine Sammelkristallisation der Micellen erzwingen könnte, oder ob je nach den etwas variablen chemischen Konstitutionen mehrere verwandte Grundtypen von α-Keratin bestehen. Mit zunehmendem Störungsgrad und abnehmender Micellgröße werden diese Unterschiede immer weniger charakteristisch, es bleiben lediglich gemeinsame Bauelemente erhalten, und die Diagramme werden in erster Annäherung quasi identisch. So erklärt sich offenbar die völlige Übereinstimmung des α-Keratins von Wolle und schwefelarmem Myosin. Grundsätzlich wäre es denkbar, daß speziell bei Wolle und Haargebilden der Unordnungszustand so weit geht, daß viele Bereiche abgeschlossener Micellen wesentlich kleiner als die wahre Elementarzelle des kristallisierten Zustandes sind. In diesem Falle läuft die Betrachtung auf Mesophasen, ausgeprägte Schwarmbildung in einem Gelzustand, hinaus. Als Strukturelemente müßten dann die beweglichen Roste, die sich leicht parallel ordnen und damit stets um einen mittleren Abstand nebeneinander liegen, angenommen werden. Dieser Distanz entspräche der äquatoriale Seitenkettenreflex. Ein Einwand gegen die Astbury'sche Vorstellung wurde zuerst von W. Harrison (23) erhoben, der die Entfaltung der Ketten ablehnt und die Umwandlung von α- in β-Keratin in einer Verzerrung der rhombischen Elementarzelle in eine monokline sieht.

Die β-Form des Keratins weist gegenüber dem Naturseidemicell längere Seitenketten auf, weshalb hier die Ungleichheit der beiden seitlichen Bindungen (Querbindungen) die Annahme einer Rostbildung nahelegt, während bei Seide infolge etwa gleich starker Querbindungen (im wesentlichen nur zwischen den kleinen Gruppen —H und $—CH_3$ von Glykokoll und Alanin) die fibrillare Natur erhalten bleibt. Die Seitenketten in der Wolle im Abstand von 9,8 Å sollen, wie insbesondere Rimington und Mitarbeiter (6), sowie Barritt und King (3) feststellten, aus dem Zystin stammen, das mengenmäßig und in der Stärke der Bindung überwiegend ist; daneben kommen Salzbindungen nach Speakman und Hirst (24), sowie Ätherbindungen (Speakman) und inaktive Seitenketten (Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin und Tryptophan) in Frage. Verantwortlich für die chemische und mechanische Beständigkeit wird nach diesen Autoren die die Hauptketten verknüpfende SS-Brücke gemacht, von deren Unversehrtheit der Zustand der Wolle abhängen soll.

Unmittelbar berührt die Frage der SS-Brükken die Erscheinung der sogenannten „Überkontraktion". Speakman (24) fand, daß gewisse Salzlösungen, wie die von $NaHSO_3$, Ag_2SO_4, KCN und Na_2S, befähigt sind, die SS-Bindungen aufzusprengen, womit die Faser die Möglichkeit erlangt, sich stärker zu verkürzen, d. h. einzuschnurren. Auch bei der von Astbury (12) gefundenen Überkontraktion durch Dampfbehandlung tritt der durch hydrolytische Spaltung der SS-Bindung und der darauffolgenden Rekombination bewirkte Mechanismus und

damit die Frage nach den Zystinbrücken in den Vordergrund. Im Gegensatz dazu steht freilich der Befund am schwefelfreien Myosin, das in gleicher Weise Überkontraktion zeigt und sich in der gestreckten Form dem β-Keratin anschließt. Modelle für diese noch weiter eingerollte Modifikation der Peptidketten (nach unseren Anschauungen Roste) gaben Speakman (24) einerseits und Frank (25) anderseits. Es ist aber unseres Erachtens charakteristisch für den mesomorphen Zustand der α-Form, daß man röntgenographisch keinen Unterschied zwischen der dampfüberkontrahierten Form und dem α-Keratin findet [Astbury (12)].

2. Chemische Reaktionen der Wollfasern.

Der aussichtsreichste Weg, die Rolle der Disulfidbrücken aufzuklären, erschien uns in der möglichst vielseitigen Erfassung struktureller Befunde sowie mechanischer Eigenschaften in Abhängigkeit von jenen Reaktionen, die eine spezifische Wirkung auf den Wollschwefel ausüben.

Da die Zystinbrücken in erster Linie nicht nur den starken Zusammenhalt der Peptidketten, sondern auch das wesentliche Strukturelement bilden sollen, wurden alle Reaktionen der Wolle vom Gesichtspunkt der Rolle des Schwefels in den Wollkeratinen betrachtet. Bereits eine kritische Durchsicht der Arbeiten, die sich mit den Zystinbrücken befassen, führt zu teilweisen Widersprüchen.

Es ist bekannt, daß Wolle durch Alkalien geschädigt wird. Die Festigkeit der Faser sowie der Schwefelgehalt nehmen ab und die Wolle geht zum Teil in Lösung. Für die Beurteilung des Schädigungsgrades kann, wie später gezeigt werden soll, der röntgenographische Befund von Wichtigkeit sein. Crowder und Harris (26) fanden, daß man 40 Proz. des Gesamtschwefels der Wolle mit 0,05 n NaOH bei 65° leicht entfernen kann, wobei nur 9 Proz. der Wolle in Lösung geht. Nach Speakman (27) wird mit gesättigtem Barytwasser in der Kälte teilweise entschwefelte Wolle verändert. Als Kriterium dafür zieht der Autor das Verschwinden der Fähigkeit der Fixierung („set") heran. In sekundärer Reaktion sollen S—Ba—S- und C—S—C-Bindungen entstehen. Schöberl (28) konnte durch Kochen von Wolle mit Wasser 36 Proz. des Schwefels entfernen, wobei allerdings eine Löslichkeit der Wolle von 46 Proz. (starke Schädigung) auftrat. Neben Alkalien greifen auch Oxydationsmittel und Reduktionsmittel die Disulfidbrücke an (29).

Über die Reaktionsweise der SS-Brücke in der Wolle wurden aus dem Verhalten von Zystin gegenüber der chemischen Einwirkung Aussagen gemacht. Die wichtigste Reaktion ist die dismutative Spaltung der SS-Brücken im freien Zystin, wie sie von P. W. Preisler und D. B. Preisler (30) und später von Schöberl (31) studiert wurde. Nach ersterem entsteht Thiol und Sulfonsäure, bei der Hydrolyse nach Schöberl Thiol und Sulfensäure, die sich in sekundärer Reaktion weiter umsetzen. Obwohl bei der Übertragung der am reinen Zystin erhaltenen Ergebnisse auf das Verhalten der Wolle Vorsicht zu walten hat, werden als naheliegend die meisten der chemischen Angriffe der Wolle durch die bevorzugte Hydrolyse der SS-Brücken erklärt. Damit erleidet aber gerade die Anschauung über das stark ausgeprägte Bindeglied zwischen den Ketten einen gewissen Abbruch. Wäre, wie stets angenommen wird, Zystin für die Schwerlöslichkeit der Wolle maßgebend, so könnte man zunächst nicht verstehen, warum relativ leicht durch einfache Hydrolyse ein starker Wollabbau erfolgen sollte. Stary (32) fand übrigens auf Grund von Versuchen über den enzymatischen Abbau von chemisch vorbehandeltem Haarkeratin, daß dieser durchaus nicht mit der Entschweflung parallel geht.

Schließlich wurden hydrolytische Erscheinungen als Ursache für die H_2S-Abspaltung, die in sekundärer Reaktion erfolgt, nachgewiesen. Rouette (33) zeigte, daß feuchte Wolle in der Hitze H_2S abspaltet, und zwar alkalisch vorbehandelte Wolle mehr als saure. Nach Clayton (34) hört die H_2S-Abspaltung trotz Wasserwechsel beim Kochen schließlich auf. Relativ leicht läßt sich nah einem Versuch von Speakman (35) die Wolle durch metallisches Quecksilber in Gegenwart von Wasser entschwefeln. Da gerade diese Behandlung uns sehr milde erschien, griffen wir das Studium dieser Reaktion von neuem auf.

3. Experimentelles und Ergebnisse.

Neben der chemischen Analyse zogen wir den Röntgenbefund sowie die mechanischen Eigenschaften der Wolle vor und nach ihrer Behandlung heran. Für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften wurden Vergleichsmessungen von Bruchdehnung, Bauschelastizität, Quellung, Fixierung und Überkontraktion durchgeführt. Die Röntgenaufnahmen wurden in zylindrischen Kameras von 114,6 mm Durchmesser mit Kupfer Kα-Strahlung hergestellt[3]).

[3]) Mit einem Blendensystem konnte die Registrierung von Abständen bis zu 30 Å erreicht werden.

Es wurden 2—3 g einer isoelektrisch gewaschenen, völlig ungeschädigten Wolle[3*]) mit etwa 2 ccm reinstem Quecksilber und 300 ccm Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben im Trockenschrank auf 80° gebracht, wobei der Luftsauerstoff freien Zutritt hatte. Die Reaktion läßt sich gut reproduzieren, wenn man unter Beibehaltung einer großen Flotte das Reaktionsgut in bestimmten Zeitabständen mechanisch durcharbeitet. Die Wolle („Quecksilberwolle") wird nach der Entnahme gewaschen und abgeschleudert. Reste anhaftender Quecksilbertröpfchen entfernt man sorgfältig durch Ausklopfen. Die Röntgenogramme solcher Faserbündel, die je nach dem Umsatz grau bis tief schwarz gefärbt sind, ließen neben α-Keratin einwandfrei die Linien des HgS erkennen. Da die gesamte Menge des gebildeten Quecksilbersulfids in der Faser eingelagert ist (zu Beginn völlig homogen, wie eine mikroskopische Beobachtung zeigt) und kein HgS in der Flotte entsteht[4]), gestaltete sich die Bestimmung der umgesetzten Schwefelmenge einfach. Zur exakten Analyse wurden Quecksilber-Mikrobestimmungen an Fasern von „Quecksilberwollen" ausgeführt, während sich eine angenäherte Festlegung der bei dieser Reaktion umgesetzten Schwefelmenge bereits durch Auswertung der Schwärzungsverhältnisse zwischen Wolle- und HgS-Interferenzen an Röntgenogrammen ermöglichen ließ. Die mit Hilfe einer Eichkurve aus röntgenographischen Daten erhaltenen Werte sind mit den Mikroanalysen vereinigt für 1, 2, 3, 5, 6, 7 und 19 Tage lange Behandlung in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Umsatz des Wollschwefels bezogen auf den Gesamtschwefel. Reaktion von Wollfasern mit Quecksilber und Wasser.

Versuch Nr.	Dauer der Behandlung (Tage)	Umsatz in % (Mikroanalyse)	Umsatz in % (Röntgenographie)
25	1	—	2,5
26	2	—	4,5
27	3	—	16
54	5	—	27
42	5	28	32
40	6	—	40
38	7	39	—
39	19	—	45

Gleichzeitig konnte mit Hilfe von Stickstoffbestimmungen (nach Kjeldahl) nachgewiesen werden, daß Wollpräparate, die in Wasser bei derselben Temperatur ohne Quecksilber behandelt wurden, keinen Stickstoffverlust anzeigen. Die Abnahme des Stickstoffs in Quecksilberwolle wird nur durch die „Verdünnung" des Proteins durch das in der Faser enthaltene HgS verursacht. Wir errechneten demnach aus den Kjeldahl-Analysen den Umsatz und zeigen diesen im Vergleich zu den direkten Umsatzbestimmungen in der Tabelle II.

Tabelle II. Bestimmung von HgS in Quecksilberwollen.

Versuch Nr.	HgS in Proz. analytisch	HgS in Proz. aus Kjeldahl-Anal.
66	3,85	3,91
67	6,10	6,29
68	5,50	5,60
69	5,80	4,36

Der maximale Umsatz schwankte im allgemeinen zwischen 40—50 Proz. des Gesamtschwefels. Es wurden jedoch an isoelektrischer Wolle anderer Herkunft Umsätze erreicht, die nach mehreren Wochen bis etwa 75 Proz. betrugen. Auch konnte nicht stets dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, was in Anbetracht des heterogenen Charakters des Systemes nicht verwunderlich ist. So zeigen z. B. vorgekochte Wollen eine wesentlich raschere Sulfidbildung. Auffällig ist die starke Abhängigkeit vom p_H-Wert. Im sauren Gebiet verläuft die Reaktion langsamer, im alkalischen wesentlich rascher. Im Einklang damit stehen die Beobachtungen, daß das Minimum der Reaktionsfähigkeit der SS-Bindung im Falle der Hydrolyse im sauren Gebiete liegt. Nach Rimington (36) löst sich Wolle in schwach konzentrierter Salzsäure, ohne daß die SS-Bindung aufgeht. An reinem Zystin und einer Reihe anderer Disulfidverbindungen hatte Schöberl (37) festgestellt, daß die Hydrolyse mit steigendem p_H-Wert zunimmt. Wollen, die mit Quecksilber und Natronlauge vom $p_H = 10{,}60$ behandelt wurden, lassen sich nach 16 Tagen bis zu 90 Proz. entschwefeln. Entscheidend ist jedoch, daß hier nunmehr auch die Vergleichswolle (ohne Hg) 45 Proz. Schwefel verloren hat, wie ein Leerversuch anzeigt; im isoelektrischen Gebiet erfahren die Wollen im Vergleichsversuch keine Abnahme des Schwefelgehaltes, wie die Mikroanalysen zeigen.

In ähnlicher Weise wie mit Quecksilber ließ sich auch durch eine kolloide Silberlösung der Schwefel teilweise der Wolle entziehen unter Bildung von β-Ag_2S.

[3*]) Für die frdl. Überlassung der Wollen sind wir der Fa. Schachenmayr, Mann & Cie., Salach, dankbar.

[4]) Nur bei extrem langen Zeiten geht etwas Quecksilbersulfid in die Flotte, aber nur infolge einer nachträglichen Peptisation von HgS.

Bei höherer Wasserstoffionenkonzentration und bei Verwendung von Ionenlösungen des Quecksilbers und Silbers reagiert die Wolle völlig anders. Es wurde Wolle mit kochender Quecksilbernitratlösung (0,05n) 30 Minuten lang behandelt. Die gewaschene und abgeschleuderte Faser zeigt neben feinverteiltem HgO ein Röntgenogramm der Wolle, das sich wesentlich vom α-Keratin unterscheidet und im weiteren als „d-Keratin" (denaturiertes Keratin) bezeichnet wird. Die Flotte zeigte vor der Kochung einen p_H-Wert von 2,15, nachher einen solchen von 1,50. Die hydrolytische Spaltung des Quecksilbernitrats wird durch Sorption von HgO an der Faser begünstigt, wodurch trotz Pufferung durch die Wolle der p_H-Wert zurückgeht. Nachdem das Wollprodukt keine Plumbitreaktion mehr zeigt, muß angenommen werden, daß ähnlich wie beim freien Zystin (38) durch dismutative Spaltung der SS-Bindungen der ganze Schwefel umgesetzt wird. Auch eine Kochung der Wolle mit einer 0,045 n-Silbersulfatlösung, die 2, 5, 10 und 24 Stunden in einer vor Licht geschützten Schliffapparatur ausgeführt wurden, ergab für die über 5 Stunden behandelten Proben das Auftreten von d-Keratin. Daneben brachte die röntgenographische Analyse das Ergebnis, daß metallisches Silber und wenig Silberoxyd, das im Laufe der Reaktion immer mehr abnimmt, in der Faser vorkommt. Die primäre Reaktion erfolgt als Hydrolyse des Silbersalzes, während die Reduktion zum Metall aus dem Oxyd stattfindet. Wir kochten zum Beweis für diese Annahme Wolle mit einem wässerigen Auszug von Silberoxyd bei großer Flotte und erhielten nach 10 Stunden Ag neben Ag_2O. Um die Möglichkeit einer Selbstzersetzung der Silbersalzlösungen durch sorptive Katalyse der Wolle nachzuprüfen, wurden Testversuche mit Kunstseide angestellt. Diese verliefen negativ. Der Gehalt der entstandenen Silberverbindungen in der Faser konnte sowohl durch gravimetrische Glührückstandsanalyse wie aus der Abnahme des N-Gehaltes erschlossen werden. Der p_H-Wert der Flotte wurde bestimmt, die potentielle Azidität durch Titration (n/50 Lauge) festgestellt. In der Tabelle III sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Man sieht, daß wie bei $Hg(NO_3)_2$ auch hier die Flotten sauer geworden sind. Mit kaltgesättigter Silbersulfatlösung 6 Wochen lang behandelte Wolle (39) zeigt das Diagramm des α-Keratins und das von einem Silberoxyd [es handelt sich wahrscheinlich um ein durch Spuren von Sulfationen stabilisiertes Sesquioxyd (40)].

Tabelle III. Die Reaktion der Wollfaser mit Silbersulfatlösung bei 100°.

Vers. Nr.	Dauer Stdn.	Untersuchg. der Wolle		Untersuchung der Flotte		
		% Ag aus N-Verlust	% Ag direkt	p_H gemessen	p_H berechn.	Umsatz in Proz.
Ag 11	2	—	—	2,2	2,2	54
Ag 6	5	16,1	18,75	2,3	2,0	68
Ag 4	10	20,8	25,0	2,1	1,8	87
Ag 9	24	32,8	—	2,1	1,6	—

Der p_H-Wert der Flotte liegt hier etwas höher, bei 3,0.

Das Mengenverhältnis zwischen Ag_2O und Ag scheint parallel zu gehen mit der Schädigung der Wolle; bei 75° findet man wesentlich mehr Ag_2O und α-Keratin; nach längerer Behandlung bei 80 bzw. 100° verschwindet das Ag_2O zugunsten von metallischem Silber; es entsteht dabei d-Keratin.

Für den Angriff auf die Wolle im Hinblick auf die strukturelle Änderung (strukturelle Schädigung) wurden saure und alkalische Reagenzien verwendet, um zu untersuchen, wieweit die Feststellung struktureller Veränderungen in der Wolle mit dem Nachweis chemischer und mechanischer Schädigungsproben vergleichbar wird. Zu diesem Zweck wurden Wollpräparate mit Lösungen von $NaHSO_3$, $AgNO_3$, HCl, H_2O_2, $HCl + H_2O_2$, KCN, Na_2S, NaOH und $Na_2B_4O_7$ behandelt. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle IV hervor. In diese sind die Plumbitreaktion (Nachweis von Schwefel) und Ammonsulfatprobe (Reaktion auf abgebautes Eiweiß, Albumosen) mit aufgenommen.

Mit Natriumsulfidlösungen behandelte Wolle wurde bereits von Astbury (12) röntgenographiert. Er fand etwas desorientiertes Keratin. Die Tabelle IV zerfällt deutlich in drei Gruppen, und zwar in saure, isoelektrische und alkalische Veränderungen der Wolle. Für die saure Behandlung ist kennzeichnend, daß stets d-Keratin entsteht, welches in allen Fällen identisch ist. Bemerkenswert ist dabei die Übereinstimmung mit dem von Astbury (42) gefundenen Diagramm von abgebautem Eialbumin, nur daß an dem d-Keratin eine gewisse Orientierung infolge der topochemischen Reaktion (Pseudomorphose) gegenüber dem völlig isotropen Protein verbleibt. Wilson und Gordon (43) fanden bei der Behandlung der Wolle mit Lösungen von $AlCl_3$, HCl, $CrCl_3$, H_2SO_4, CH_3COOH ganz ähnliche Diagramme. Die aus den Röntgenogrammen berechneten Abstände weichen jedoch von den Astbury'schen Angaben und unseren Werten

Tabelle IV. Veränderungen des Wollkeratins bei chemischer Behandlung.

Reagens	Konz.	Flotte	Temp.	Dauer	Röntgenogramm	Wollpräparat Plumbitreaktion	Wollpräparat Mikroskop	Mechanische Eigenschaft.	p_H	Flotte Plumbitreaktion	Ammonsulfatfällung
Hg, H_2O		1:100	80°	14 Tage	α-Keratin	+	ungeschädigt	unverändert	5,0	–	–
Ag, H_2O		1:100	80°	28 Tage	α-Keratin	+	ungeschädigt	unverändert	5,0	–	–
Ag_2SO_4	0,045 n	1: 60	100°	5 Stdn.	d-Keratin	+	geschädigt	morsch	2,2	–	–
$AgNO_3$	0,05 n	1: 60	100°	5 Stdn.	d-Keratin	+	geschädigt	morsch	2,4	–	–
$Hg(NO_3)_2$	0,05 n	1: 60	100°	½ Stde.	d-Keratin	+	geschädigt	morsch	1,5	–	–
$NaHSO_3$	5 Proz.	1:200	100°	½ Stdn.	d-Keratin(41)	+	geschädigt	morsch	4,9	–	–
HCl	5 Proz.	1:200	100°	½ Stde.	d-Keratin	+	geschädigt(*)	morsch	< 1	+	+
H_2O_2	3 Proz.	1:100	80°	18 Stdn.	d-Keratin	–	geschädigt	morsch	3,9	–	–
H_2O_2	3 Proz.	1:100	60°	18 Stdn.	d-Keratin	–	geschädigt	morsch	3,8	–	–
H_2O_2,HCl	3 Proz.	1:100	80°	18 Stdn.	d-Keratin	–	geschädigt	morsch	2,1	–	–
H_2O_2,HCl	3 Proz.	1:100	60°	18 Stdn.	d-Keratin	–	geschädigt	morsch	2,0	–	–
KCN	0,5 Proz.	1:200	100°	½ Stde.	α-Keratin	+	geschädigt	feucht,	10,5	–	–
KCN	0,6 Proz.	1:200	100°	¾ Stde.	α-Keratin	+	geschädigt	plastisch,	10,6	–	–
NaOH	0,01 n	1:100	100°	1 Stde.	α-Keratin	+	geschädigt	trocken	10,5	–	–
NaOH	0,01 n	1:100	100°	2 Stdn.	α-Keratin	+	geschädigt	hart	10,9	–	–
$Na_2B_4O_7$	5 Proz.	1:200	100°	1 Stde.	α-Keratin	+	ungeschädigt	wenig geänd.	9,3	+	+
Na_2S	1 Proz.	1:200	20°	4 Stdn.	α-Keratin	+	geschädigt	spröde	> 12	+	+
Hg,NaOH	p_H 10,6	1:100	80°	16 Tage	α-Keratin	–	geschädigt	plast. bzw. hart	9	–	–

*) Zerfällt unter Wasser in längliche Zellen.

ab. Wir glauben, daß es sich bei diesen Autoren lediglich um eine fehlerhafte Auswertung handelt. Mit Sicherheit kann man aussagen, daß die Anionen keinen wesentlichen Einfluß auf die Art der Wollreaktion ausüben.

Während nach Smith und Harris (44) eine dreistündige Behandlung mit 3 proz. Wasserstoffperoxyd bei 50° C keine Änderung des Schwefel- und Stickstoffgehalts bzw. der mechanischen Eigenschaften bewirkt, werden bei 80° (Flotte 1:100) in 18 Stunden bis zu 90 Proz. der Wolle in Lösung gebracht, wobei gleichzeitig sämtlicher Schwefel umgesetzt wird. Da wieder d-Keratin entsteht, muß angenommen werden, daß hier nicht nur die SS-Bindungen, sondern auch Peptidbindungen aufgespalten werden. Eine Bestätigung für letztere Annahme gibt ein Versuch, der mit entbasteter Naturseide, die frei von Zystin ist, durchgeführt wurde. Auch diese löst sich, allerdings langsamer, bei 80° in 3 proz. Peroxydlösung fast vollständig auf. Als wichtigste Tatsache entnehmen wir in bezug auf die SS-Bindungen, daß zwischen dem Auftreten von d-Keratin und der Aufsprengung von Disulfidbindungen kein unmittelbarer Zusammenhang besteht.

Auf der anderen Seite zeigen die mit starken Alkalien behandelten Wollen trotz Angriffen mit Natriumsulfid bei einem p_H-Wert von weit über 12,0 stets α-Keratin (oder besser α-Keratin sehr ähnliche Diagramme), obwohl die Faser mindestens ebenso stark geschädigt ist, wie bei der sauren Behandlung. Die von Speakman (24) für das Auftreten von Überkontraktion ungedehnter Fasern stets geforderte Sprengung von Disulfidbindungen steht also in keinem Zusammenhang mit dem d-Keratin. Als besonders deutlich hebt sich die Feststellung ab, daß die die Überkontraktion erzeugenden Reagenzien Bisulfit, Silbersulfat, Natriumsulfid und Kaliumzyanid teils zu d-Keratin führen, während die letzteren das α-Keratin mehr oder weniger unverändert lassen.

Die mechanische Schädigung ist bei der sauren und alkalischen Gruppe sehr stark, und zwar so, daß die Wollen, welche d-Keratin enthalten, morsch und zerreibbar werden; hingegen besitzen die alkalisch behandelten Wollen in feuchtem Zustand noch einen beachtlichen Rest von Elastizität und Plastizität. Es sieht demnach so aus, als ob das Abbauprodukt des denaturierten Keratins als Folge eines Angriffs auf die Peptidbindungen der Rostebenen aufzufassen ist, während bei der alkalischen

Einwirkung vorwiegend die Seitenketten aufgespalten werden ohne eine merkliche Zerteilung der Peptidroste selbst. Auf diese Weise ist es verständlich, daß man bei d-Keratin eine gewisse Ähnlichkeit mit der Struktur gestreckter Wollen (β-Keratin) vorfindet. Das niedrigmolekulare Abbauprodukt enthält bereits besser kristallisierte Bereiche, die aus Teilen von Zickzackketten bestehen. Von Speakman (24) wurde dieses Diagramm als reines β-Keratin gedeutet, welche Auffassung jedoch nicht beibehalten werden kann. Durch die Seitenkettenaufsprengung können anderseits die Peptidroste in ihrer ungefähren Lage verbleiben; wenn man näher zusieht, ist durch die vollkommene Öffnung der Seitenketten die Möglichkeit gegeben, daß die Roste sich besonders an den Enden weitereinrollen, wodurch auch das Röntgenogramm isotroper aussehen muß.

Ein weiteres Schädigungsmerkmal geht auch aus den Eigenschaften der Flotten hervor, die mit Ausnahme der isoelektrischen, sowie schwach alkalischen und sauren Reaktionen stets große Mengen von Eiweißabbauprodukten, vorwiegend Albumosen und Peptone enthalten.

In der Frage nach der wirksamen Seitenkettenbindung, der SS-Brücken, erhält man nur mittelbare Aufschlüsse, da ein spezifischer Angriff von Silbersalzlösungen auf die SS-Bindungen nicht nachzuweisen war. Da gegen schwefelhaltige Anionen Bedenken erhoben werden könnten, wurde neben Silbersulfat auch Silbernitrat verwendet. Man findet hierbei, daß es auf das Anion nicht ankommt, wodurch man einen eindeutigen Nachweis für die Herkunft des Schwefels besitzt. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch Naturseide (zystinfrei) mit Ag_2SO_4-Lösungen gekocht. Sie ergab nach 5stündigem Kochen ein bräunliches Präparat, das röntgenographiert wurde. Neben der unveränderten Seide erkennt man, wie bei der Wolle, Silber und Silberoxyd. Der p_H-Wert der Flotte geht auf 3,5 zurück; die Seide weist sonst keine Schädigung auf[5]).

Im Anschluß an die Behandlung der Wolle mit Silbersalzlösungen war die Kenntnis der Reaktionen dieser mit freiem Zystin von Wichtigkeit, da vielfach in der Literatur das Verhalten der Modellsubstanz auf das der Wolle direkt übertragen wird. Nach Neuberg und Mayer (45) reagiert $AgNO_3$ mit einer alkalischen Zystinlösung zu einem Silberderivat des Zysteins, während Vickery und Leavenworth (46) Molekülverbindungen von Ag_2SO_4 und Silberzysteinat bei der Reaktion von l-Zystin mit Silbersulfatlösungen in saurer Lösung erhielten. P. W. Preisler und D. B. Preisler (47) fanden ein Silberzysteinat ($AgOOC—CH(NH_2)—CH_2—SAg$).

Wir kochten l-Zystin 5 Stunden mit kaltgesättigter Silbersulfatlösung (l-Zystin als Bodenkörper) und konnten einwandfrei β-Ag_2S nachweisen, das, wie ein analoger Versuch mit Silbernitrat beweist, aus dem Zystinschwefel gebildet wird. Versuche bei 65 und 80° ergaben, daß die Bildung von Ag_2O und Ag nur in heterogener Phase vor sich geht. In homogener Phase fällt ein gelber Niederschlag aus, der völlig frei von Silber und Silberoxyd ist. Man sieht daher, daß gewisse Unterschiede in der Reaktionsweise auftreten je nachdem, ob man in heterogener oder homogener Phase arbeitet. Es ist bemerkenswert, daß die Wolle, bei der sich alles in heterogener Reaktion abspielt, selbst nach 24stündigem Kochen mit Silbersulfatlösung kein Silbersulfid bildet; erst eine bei 135° im Autoklaven mit Silbersulfatlösung behandelte, extrem stark abgebaute Wollprobe gibt ein pulverförmiges Endprodukt, in dem β-Ag_2S vorkommt. Von der Wollsubstanz bleibt ein amorpher Ring, der mit keinem der Keratine (α-, β-, d-Keratin) in Beziehung steht.

4. Struktur und Disulfidbrücken.

Am genauesten wurden die isoelektrisch entstandenen „Quecksilberwollen" untersucht. Wesentliche Änderungen gegenüber unbehandelter Wolle wie gegenüber Testwollen, die lediglich der Wasserbehandlung ausgesetzt wurden, ließen sich nicht auffinden. Solche Vergleichspräparate weisen keine Abnahme des Stickstoff- oder Schwefelgehaltes auf; hingegen scheint die 50proz. Entschwefelung der Quecksilberwolle im Hinblick auf den chemischen Mechanismus der SS-Hydrolyse (28) die Aufspaltung aller Zystinbindungen als Folgerung nach sich zu ziehen. Da diese wirksame Seitenkette des Zystins bis 13 Proz. ausmacht, sollte man erwarten, daß sämtliche Eigenschaften der Quecksilberwolle eine mehr oder weniger starke Änderung erleiden. Bereits in den nur geringen Mengen von Wolle (5 Proz.), die bei der erwähnten Quecksilberbehandlung in Lösung gehen, ist ein entscheidendes Merkmal für die geringe Schädigung trotz der 50proz. Entschwefelung gegeben. Die Flotten schäumen nur wenig, die Biuretreaktion ist schwach. Die Flotte ist völlig frei von sulfidi-

[5]) Das Silber ist ähnlich dem HgS in der Wolle in der Faser orientiert eingelagert. Ein derartiger Seidenfaden zeigt Dichroismus.

schem Schwefel. Die Faser selbst läßt im Mikroskop keine Schädigung erkennen. Man sieht keine Bruchstellen und selbst die Schuppenschicht bleibt intakt. Die Farbsäureaufnahme (48) zeigt gegenüber der Vergleichswolle sowie völlig unbehandelter Wolle keinen Unterschied und auch die Quellung (in HCl) erhöht sich in beiden Fällen nur ganz wenig. Man muß hier allerdings annehmen, daß durch die Reaktion mit Quecksilber wohl eine Zunahme der quellungsfähigen Bereiche entsteht, daß diese jedoch durch eine Art Gerbwirkung des feindispers eingelagerten Schwefelquecksilbers weitgehend kompensiert werden kann. Die Bruchdehnung ist wohl merklich herabgesetzt, diese Abnahme kann jedoch durch den mengenmäßig hohen Anteil an eingelagertem (10 Proz.), kristallisiertem HgS allein erklärt werden, da eine innere Kerbwirkung infolge der zwischenmicellaren Einlagerung hervorgerufen wird. Auch die Bauschelastizität der Quecksilberwollen bleibt erhalten, die Präparate lassen sich nicht nur dehnen, sondern durch Wasserdampfbehandlung im gedehnten Zustand „fixieren". Von größter Wichtigkeit ist aber auch der Röntgenbefund: Die Streuung der Wollsubstanz von Quecksilberwollen (in denen etwa 40—50 Proz. Schwefel umgesetzt waren) ist hinsichtlich der Lage der Interferenzen vollkommen identisch mit unbehandeltem Keratin, wie die Tab. V es zeigt. In dieser sind die Mittelwerte der charakteristischen Abstände von α-Keratin, mit Ausnahme des Rückgratreflexes von 27 Å[6]), aus 22 Diagrammen aufgenommen. Man bemerkt Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle V. Vermessung der Röntgenogramme von Quecksilberwollen und unbehandelten Wollpräparaten in mm.

Präparat	Seitenkette 2d korr.	Äußere Wollinie Äquator Mitte	Äußere Wollinie Äquator innen	Äußere Wollinie Meridian innen
Quecksilberwolle . .	17,3	39,8	36,3	34,6
Unbehandelte Wolle . .	17,7	39,6	36,1	34,4

Da gerade der Seitenkettenreflex durch die Sprengung der Disulfidbindung am empfindlichsten getroffen werden soll, wurde an Hand der Photometerkurven im Äquator eine genaue Ausmessung angestrebt. Als Bezugslinie diente die (111) Interferenz von HgS, das als Eichsubstanz auch auf die unbehandelte Wolle aufgetragen wurde. Aus 6 Photometerkurven ergibt sich innerhalb der Fehlergrenze von 0,1 Å ein identischer Seitenkettenabstand von 9,7 Å für Hg-Wolle und 9,8 Å für die Testwolle. Man kann in keinem Falle annehmen, daß ein derartiger Angriff auf die stärkste Seitenkette ohne jede Veränderung des Rostabstandes erfolgen sollte. Auch größere Schwankungen der Seitenkettenabstände können nicht festgestellt werden; es scheinen im Gegenteil die etwas schärferen Reflexe[7]) auf eine Vergrößerung der kohärenten Bereiche gegenüber den amorphen Anteilen hinzuweisen.

Eine wesentliche Bekräftigung erfährt diese Beobachtung noch durch die röntgenographische Untersuchung von gestreckten Hg-Wollen. Das Diagramm zeigt unverändertes β-Keratin (und HgS), das bezüglich Lage und Intensität (aus Photometrierung) keinerlei Abweichung erkennen läßt. Ohne Zweifel handelt es sich bei der Quecksilberreaktion um eine sehr milde Entschwefelung, die praktisch ohne merkliche Schädigung verläuft.

Die im alkalischen Medium ($p_H = 10—11$) gebildeten Quecksilberwollen haben eine starke Schädigung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften erfahren. Die Keratinsubstanz sieht aber noch immer ähnlich dem α-Keratin aus.

Astbury hat auch am schwefelarmen Muskeleiweiß (Myosin) die beiden Grundformen des α- und β-Keratins nachweisen können, ohne auf irgendwelche Unterschiede gegenüber den Wollkeratinen aufmerksam zu machen. Es wäre dies also in demselben Sinne wie bei der entschwefelten Wolle zu deuten, daß nämlich die SS-Bindungen oder allgemein der Wollschwefel nicht nur konstitutiv zwischen den Hauptketten (Rosten) eingebaut ist. Bemerkenswert diesbezüglich ist ein Hinweis von Astbury (50), nach dem eine Aufteilung in konstitutiven und nichtkonstitutiven Schwefel vorgeschlagen wird, wobei gerade letzterer nach Art einer Vulkanisation vorwiegend zwischenmicellare Verknüpfungen bewirkt. Unter der Annahme der primären Hydrolyse von SS-Bindungen müßte über eine H_2S- oder S-Abspaltung HgS gebildet werden. Wichtig ist die Feststellung, daß das gesamte Sulfid in der Faser entsteht. Mit Sicherheit kann deshalb behauptet werden, daß die Reaktion rein zwischenmicellar verläuft, denn darüber hin-

[6]) wegen der großen Fehlergrenze.

[7]) Es wäre denkbar, daß es sich hierbei um eine Erscheinung handelt, die O. Kratky und Schossberger (49) bei der Einlagerung von Gold in Zellulose fanden.

aus sind keinerlei Anzeichen für die Aufteilung geordneter Bereiche (Micellen) vorhanden.

Der wesentliche Punkt für die Folgerungen liegt in der Annahme der hydrolytischen Spaltung der Zystinbindungen. Trifft diese zu, so hätte man, wie bereits angedeutet, alle Disulfidbindungen zerstört. In diesem Falle werden also micellare und nichtmicellare Anteile in gleicher Weise erfaßt. Hier kann man daher die eindeutige Aussage machen, daß die SS-Bindungen nicht die wesentlichen Seitenketten und auch nicht nur Seitenketten darstellen können. Eine Nachbildung einer ebenso wirksamen Seitenkette durch hydrolytisch entstandene Gruppen, die nach Speakman als S—NH- oder C—S—C-Brücken gedacht werden, läßt sich gleichfalls mit dem Röntgenbefund schwer vereinbaren. Da also die für den ganzen Zusammenhalt bisher als wichtig gedeutete Brücke des Wollkeratins ohne merkliche strukturelle und mechanische Änderung zerstört werden kann (unter Entzug der Hälfte des vorhandenen Schwefels), ist man genötigt anzunehmen, daß der Schwefel als Disulfid anders eingebaut ist.

Für diese Annahme stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Die Disulfidbindungen können, a) zwischen den Hauptketten, b) in den Hauptketten und c) an einer Hauptkette (mit freiem Ende) eingebaut sein. Nicht ausgeschlossen wäre auch eine d) salzartige Verknüpfung von freiem Zystin. Die nachstehende Fig. 2 zeigt die drei wichtig-

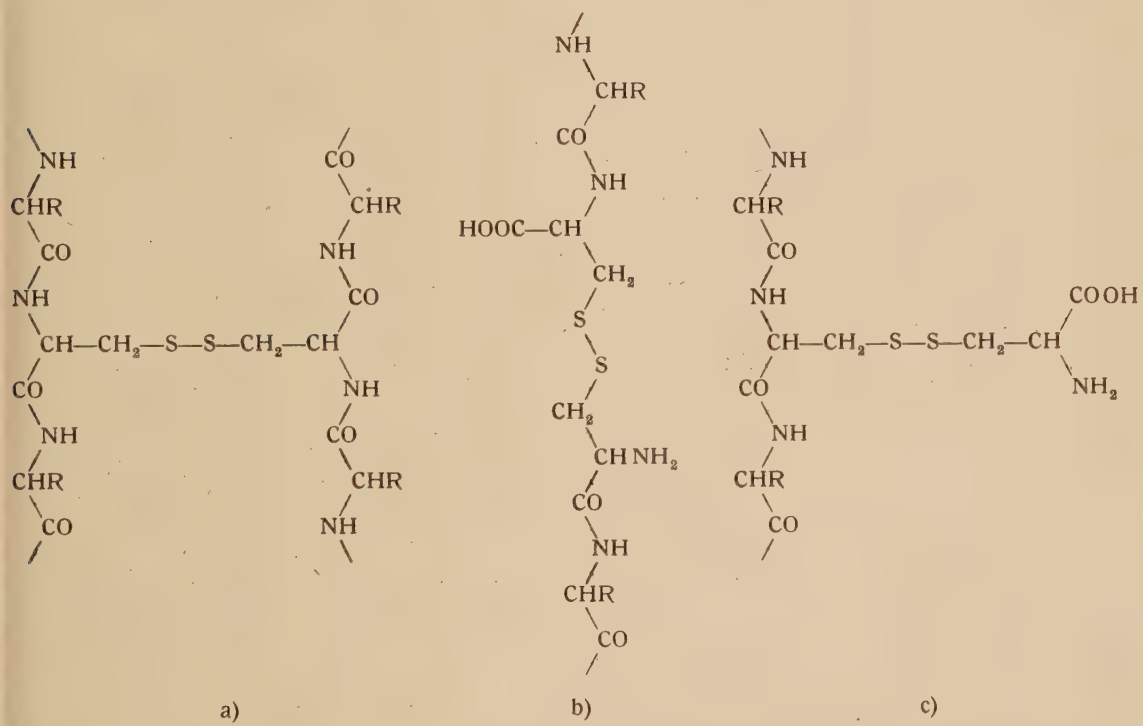


Fig. 2. Der Einbau von Zystin in Peptidketten. a) Zystinbrücke zwischen zwei benachbarten Ketten. b) Zystin beiderseitig in eine Kette eingebaut. c) Zystin einseitig in eine Kette eingefügt.

sten Einbaumöglichkeiten von Zystin in Wollproteine. Eine von Schöberl gefundene NH_3-Abspaltung, die mit dem Freiwerden von H_2S parallel geht, könnte wohl mit der Annahme der neuen Vorstellungen in Einklang gebracht werden. Allerdings erleidet die Wolle dabei einen zu starken Abbau[8]). Bei der Zuordnung zum Typ b) und d) muß man annehmen, daß diese Verknüpfung nur im nichtmicellaren Anteil vorliegt. Dieser Zystineinbau ist besonders befähigt, die verschiedenen Roste untereinander zu vernetzen (Vulkanisation). Dagegen können die Typen a) und c) micellar (konstitutiv) sowie nicht-

[8]) Bei milder Behandlung des Tripeptides Glutathion stellte Schöberl zwar H_2S-, aber keine NH_3-Abspaltung fest.

micellar eingebaut sein. Die Bindung nach Schema b) ist gewissermaßen charakteristisch für die Verkettung der Micellenfransen. Die Brückenbildung zwischen benachbarten Rosten verliert demnach an Bedeutung als Bauelement für das gesamte Keratingerüst. Bausteine wie Zystein, α-Amino-γ-sulfin- bzw. γ-sulfon-propionsäure und andere mögliche Gruppen mit S—NH- oder C—S—R-Bindungen dürften ebenfalls nur in den nichtgeordneten Peptidrosten vorkommen, da gerade diese durch sekundäre Reaktionen aus der reaktionsfähigsten Zystingruppe entstehen. Diese Auffassung der Aufteilung des Schwefels zusammen mit der Annahme, daß auf diese Weise höchstens wenig konstitutiver Schwefel in den Keratinen vorhanden ist, vermag viel besser die Befunde zu erklären, wonach trotz schwankender S-Gehalte in Keratinen eine grundsätzliche strukturelle Übereinstimmung vorgefunden wird. Man frägt sich dann, wodurch das Keratingerüst so außerordentlich stabil ist, selbst wenn die bisher so wichtige Disulfidbrücke keinen grundsätzlichen Einfluß besitzt. Es könnte sich ein einziger Einwand machen lassen, der in gewissem Sinne eine Einschränkung unserer Auffassung verlangt, wenn nämlich etwa die Hälfte des Schwefels nicht als Disulfid vorläge und dadurch leichter aus der Wolle entfernt werden könnte. Aber in diesem Falle würden sich dann Widersprüche mit den sehr verläßlichen Arbeiten von Schöberl ergeben. Auch bliebe dann noch immer die Diskrepanz bestehen, daß schwefelarmes Myosin gegenüber Wollkeratin keinerlei strukturelle Unterschiede aufweist.

Wir suchten also nach einer Erklärung für die hohe Beständigkeit des Keratins und glauben in der Rostbildung einen Hinweis zu finden. Obwohl die laminare Struktur beim Wollkeratin bisher kaum hervorgehoben wurde, liegt doch der Gedanke nahe, ob sich nicht morphologische und histologische Gründe dafür beibringen lassen. In erster Linie wird man bei Wollkeratin an die Schuppenzellen denken, die sicherlich eine lamellare Ausbildung besitzen. Die Herstellung von Röntgenogrammen solcher, um eine höhere Orientierung nachzuweisen, stößt aber auf ähnliche Schwierigkeiten wie die Präparierung tangentialer Schnitte an Wollfasern. Ein solches Blättchen müßte beim Einfall von Röntgenstrahlen senkrecht zur großen Fläche anders streuen als parallel, bzw. es müßte in der Faserrichtung aufgenommen eine Anisotropie ergeben.

Da uns die Durchführung solcher Schnitte an Wollfasern zu wenig aussichtsreich erschien, versuchten wir Blättchen aus verwandten Keratinen von Stacheln[9]) und Nägeln zu präparieren. Diese wurden, um jeden Einfluß der Absorption auszuschalten, möglichst mit quadratischem Querschnitt in der Faserrichtung herausgeschnitten. In der Tat waren höhere Orientierungen nachweisbar, wenn auch nur in geringerem Maße. Dies überrascht nicht, weil der Bereich der lamellaren Ordnung und Ausrichtung wesentlich kleiner als die Präparatgröße ist. Wir erhielten für sämtliche Keratine übereinstimmend bei paralleler Stellung eine stärkere Intensität des Seitenkettenreflexes als bei senkrechter Stellung. Photometerkurven zweier, zueinander senkrechter Aufnahmen lassen dies, wie Abb. 3a und b zeigen, gut erkennen. Einwandfrei

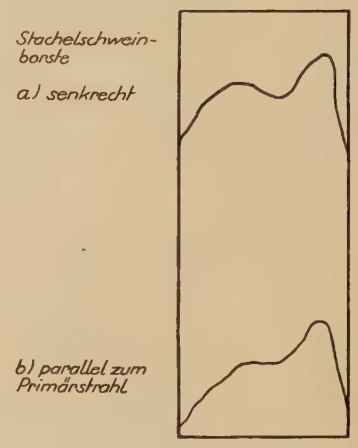


Fig. 3. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (Äquator).

bestätigt wird die laminare Struktur auch durch Aufnahme des Blättchen in der Wachstumsrichtung. Die Anisotropie der Seitenketteninterferenz ist deutlich derart, daß die Seitenketten senkrecht zur Blättchenebene stehen. Die Rückgratebene, Rostebene in unserem Sinne, liegt demnach stets parallel zur Schuppenfläche (Blättchenfläche). Auf diese Weise erklärt sich zwanglos die von Astbury und Sisson bei der in Wasserdampf gequetschten Hornsubstanz erzeugte Orientierung; diese Auffassung deckt sich vollständig mit der Annahme von Speakman, wonach in den flachen Micellen die Seitenketten senkrecht zur großen Fläche stehen. Schließlich ist zu erwarten, daß infolge des kürzeren Rückgratabstandes benachbarter Hauptketten die laminare Struktur zwischen diesen beiden bedingt wird. Dieselben

[9]) Es standen Stachelschweinborsten und verschiedene andere Faserkeratine zur Verfügung.

Erscheinungen treten auch bei teilweise entschwefelten Blättchen (durch Hg-Behandlung) auf (Abb. 4a und b). Dadurch dürfte auch

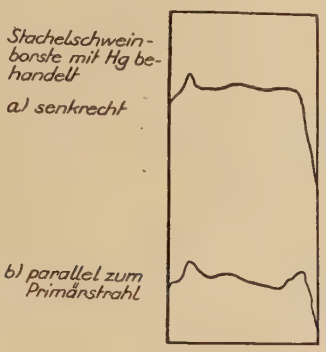


Fig. 4. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (Äquator).

die Sulfidbildung als topochemische zwischenmicellare Reaktion zu einer lamellaren Einlagerung führen. Auf diese Weise würde sich auch der etwas stärkere Seitenkettenreflex nach der Hg-Behandlung deuten lassen. Die Nagelkeratine haben eine ausgeprägte Laminarstruktur. Hier kann nicht einmal von einer ausgeprägten Faserorientierung die Rede sein. Wir kommen also immer mehr zur Ansicht, daß die wesentlichen Strukturelemente die Peptidroste sind, die sich beim Dehnen allein im β-Zustand genügend genau verhaken (kristallisieren).

Überträgt man diese Vorstellung auf die Wollfasern, so gelangt man etwa zu dem in Abb. 5a, b, c angegebenen schematischen Bilde. Wir sehen aber auch gleichzeitig, daß durch die Möglichkeit der Rostbildung ein wirksamer Zusammenhalt für die ganze Wollsubstanz gegeben ist, selbst wenn die Seitenkettenbindungen an und für sich schwächer bzw. teilweise aufgesprengt sind. Es soll jedoch nicht gesagt sein, daß die einzelnen Roste vollständig geordnet sind. Wir glauben vielmehr, daß an den Enden der Lamellen zwangsläufig die Ketten etwas auseinanderlaufen, richtige Fransen bilden und so beispielsweise durch SS-Bindungen in andere Roste übergehen. Natürlich ist es möglich, daß gegen die innen liegenden Zellen zu die Aufteilung größer wird.

Wir erwähnen nebenbei, daß diese Vorstellung der Roststruktur eine gewisse Ähnlichkeit oder besser einen Übergang zu der von Wrinch (51) aufgestellten Zykloltheorie darstellt. Daneben enthält sie auch in gewissem Sinne die von Waldschmitz-Leitz gemachte Hypothese

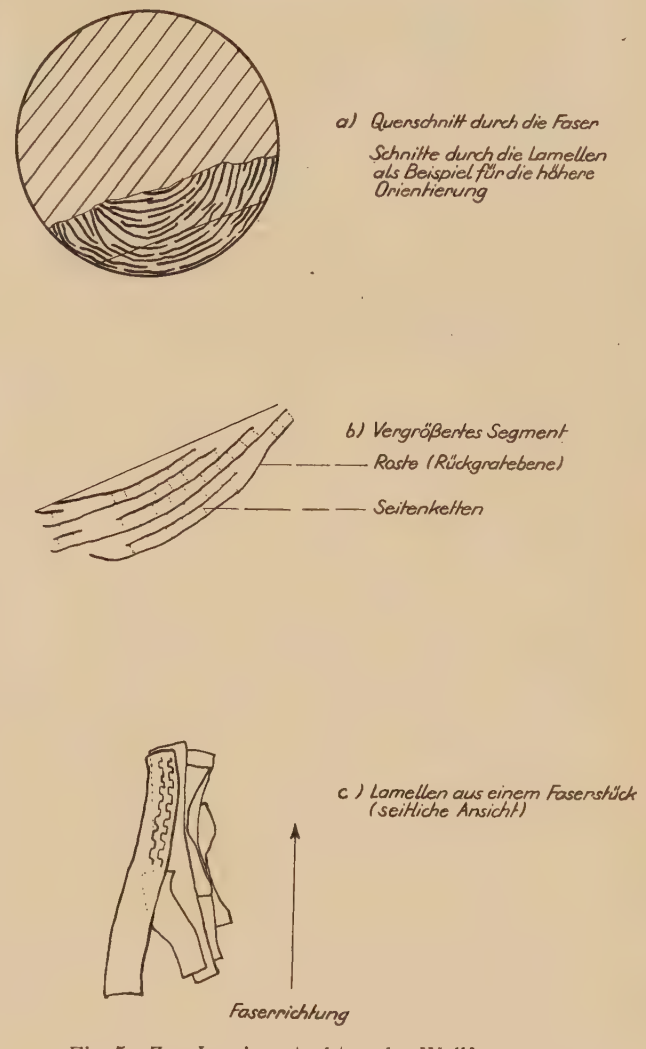

a) Querschnitt durch die Faser
Schnitte durch die Lamellen als Beispiel für die höhere Orientierung
b) Vergrößertes Segment
Roste (Rückgratebene)
Seitenketten
c) Lamellen aus einem Faserstück (seitliche Ansicht)
Faserrichtung

Fig. 5. Zur Laminarstruktur der Wollfaser.

sehr langer geschlossener Peptidringe, da kovalente Bindungen aufeinanderstoßender Roste wegen der an und für sich großen Orientierungsschwankung geschlossene Ringflächen herstellen können. Die Schwierigkeit für die weitere Prüfung dieser Auffassung liegt ohne Zweifel in der sehr unsicheren Bestimmung des α-Keratins.

Astbury und Street (12) deuteten ihre ersten Versuche dahin, daß eine 30proz. Faltung der im β-Keratin gestreckten Ketten ebenfalls dem sichelförmigen Reflex im Meridian mit 5,15 Å[10]) gerecht wird. Dies wurde von den Autoren jedoch deswegen korrigiert, weil eine 100proz. Dehnbarkeit der Faser erklärt werden

[10]) Bei völlig ungedehnten Borsten ergibt sich 5,05 Å.

sollte. Anderseits ist ein nur geringer micellarer Anteil festgestellt worden, wozu man bemerken muß, daß das elastische Verhalten durch Strukturumwandlung auch auf die mengenmäßig wichtigeren, nicht geordneten Teile übertragen wird, selbst wenn auch durch Einschnappen weiterer nichtmicellarer Teile beim Dehnen die geordneten Bereiche etwas vergrößert werden. Wir fassen die α-Form als Gesamtheit mehr oder weniger geknäuelter Polypeptidroste auf, die an vielen Stellen parallel zueinander liegen, im Abstand von 9,8 Å, so daß die Lageschwankung um die Faserrichtung fällt. Zur Erklärung des Meridianreflexes müßte noch eine schwache Faltung des Rostes (Wellrost) angenommen werden. Die Streuung solcher laminarer Strukturelemente[11]) entspricht am besten dem α-Keratin.

5. Mechanische Eigenschaften, Fixierung und Überkontraktion.

Es ist bekannt, daß man durch Heißwasserbehandlung gedehnte Wollfasern „fixieren" kann, was erst durch Wasser von höherer Temperatur, am besten durch Dampfbehandlung, rückgängig gemacht werden kann. Man spricht von „temporary set". Läßt man jedoch auf eine gestreckte Wollfaser länger als 2 Minuten Dampf einwirken, so bleibt die Faser in dauernd gedehntem Zustand fixiert („permanent set"). Im ersten Falle stellt sich eine Verkürzung der Wollfaser ein, die man als „Überkontraktion" bezeichnet. Zu Überkontraktion kommt ferner Speakman, wenn er ungedehnte Wolle (α-Keratin) mit Lösungen von Natriumbisulfit, Silbersulfat, Kaliumzyanid und Natriumsulfid behandelt. Wir sahen aber, daß diese chemisch erzeugte Überkontraktion zu außerordentlich stark geschädigten Präparaten führt und daß bei den sauer reagierenden Lösungen d-Keratin entsteht. Die Ursache der Überkontraktion soll nach Astbury und Speakman in der Aufspaltung der SS-Bindungen bestehen, die Roste (bei diesen Autoren zwischen Haupt- und Seitenketten) sollen sich weiter einrollen können, obwohl andererseits die Seitenketten, in erster Linie die SS-Bindungen, gesprengt sind. Hier ist aber die einheitliche Deutung wegen der ganz anders verlaufenden Keratinreaktion unmöglich. Auch Harrison behauptete, daß die SS-Bindungen für die Überkontraktion nicht die wesentliche Rolle spielen. Er sieht die Ursache für diese Erscheinung, wie auch für die Fixierung, in der morphologischen Struktur und konnte zeigen, daß man mit Zinkchloridlösungen Überkontraktion erzeugen kann. Hinzu kommt noch die Feststellung, daß Astbury auch überkontrahierte Fasern der β-Form findet, so daß α-, β- und d-Keratin, also strukturell völlig verschiedene Mechanismen, auftreten.

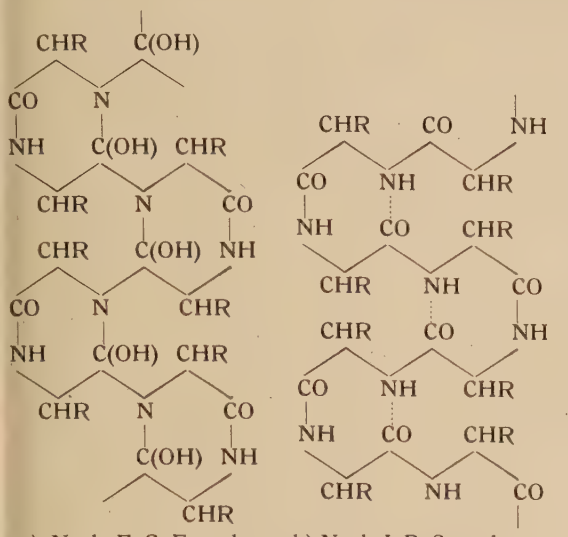
Die Frage nach der wesentlichen Funktion der Disulfidbrücke für die Überkontraktion konnte bisher einwandfrei nicht geklärt werden. Nach Speakman (52) könnte man die bisherigen Anschauungen erst dann mit Recht in Zweifel ziehen, wenn es gelänge, Reagenzien ausfindig zu machen, welche die SS-Bindungen angreifen, ohne dabei eine Überkontraktion zu erzeugen. Das von Harrison verwandte Zinkchlorid ist durch Aufspaltung von Peptidbindungen wirksam, was auch wir bestätigen konnten, und scheidet somit aus.

Wir haben bei der Quecksilberwolle den Überkontraktionsmechanismus einer Prüfung unterzogen. Da durch die Quecksilberreaktion die Disulfidbindungen gesprengt werden, müßte nach der bisherigen Anschauung eine derartige Wolle Überkontraktion anzeigen. Eine solche konnte aber nicht gefunden werden. Um auch dem Einwand zu begegnen, daß dabei die Salzbindungen gelöst werden müssen, behandelten wir nachträglich Quecksilberwolle mit heißer HCl, vom $p_H = 2{,}0$, konnten jedoch auch bei diesen Versuchen keine Überkontraktion auffinden. Beim Einwirken von Bisulfit auf Quecksilberwolle erhält man jedoch Überkontraktion, und zwar in dem gleichen Ausmaß wie bei der völlig Hg-freien Vergleichswolle sowie bei der unbehandelten Wolle[12]).

In gleicher Weise gelang uns der Nachweis, daß selbst die Fixierung (set) nicht mit der Zerstörung der SS-Bindungen und darauffolgender Rekombination von S—NH- oder C—S—C-Bindungen im Zusammenhang steht, denn sonst dürfte sich Hg-Wolle in gedehntem Zustand schlecht fixieren lassen. Auch alle anderen Erscheinungen der vorübergehenden und dauernden Fixierungen bleiben bei der Hg-Wolle ungeschmälert erhalten. Für die überkontrahierte Form bestehen, wie bereits erwähnt, nach Frank bzw. nach Speakman Modelle, die in Abb. 6a und b wiedergegeben sind. Nach unserer Auffassung handelt es sich nur um eine etwas höhere Unordnung, d. h. stärkere Knäuelung der Laminarstruktur. Die Ursache ist die Sprengung gewisser Seitenketten, die mehr auf der alkali-

[11]) Vgl. E. Schiebold, Kolloid-Z. **69**, 266 (1934).

[12]) Ein weiterer Beweis wird durch die bereits bekannte Erscheinung geliefert, daß Myosin ebenfalls Überkontraktion zeigt.



a) Nach F. C. Frank. b) Nach J. B. Speakman.

Fig. 6.
Atommodelle für superkontrahiertes Wollkeratin.

schen Seite überwiegen, oder die Sprengung von Peptidbindungen, vorwiegend bei sauren Behandlungen. Damit wird auch klar, warum sich die nun freier gewordenen Bruchstücke weiter einrollen können und die Fasern verkürzen. Es ist auch verständlich, daß die saure Behandlung zu abgebautem, niedrigmolekularem Eiweiß führt und Teile der Peptidketten (hier vielleicht mit teilweise erhaltenen Seitenketten) zu einem Gebilde kristallisieren, das nur mit dem eigentlich kristallisierten Keratin, der β-Form, Ähnlichkeit besitzen kann. Bei der alkalischen Behandlung bleiben die Wellroste zum Teil erhalten, damit auch eine gewisse Elastizität bzw. Plastizität.

6. Diskussion.

In gleicher Weise wie Astbury für die Faltung die Anziehungskräfte der Seitenketten und der CO- und NH-Gruppen heranzieht, wurden ursprünglich auch für das Verhalten des Kautschuks interatomare Anziehungskräfte zur Faltung vorgeschlagen (Mark und Fickentscher). Heute weiß man aber aus den Arbeiten von Wöhlisch (53) und W. Kuhn (54), daß man für hochelastische Körper eine kinetische Theorie zugrunde legen muß. Da wir bei der Wolle einen stark ungeordneten, geknäuelten Zustand von langen, flächenartigen Elementen haben, erhebt sich die Frage, wieweit die Wollfaser die Bedingungen erfüllt, nach der hochelastische Körper der kinetisch-statistischen Auffassung gehorchen. Wöhlisch verlangt reversible Dehnbarkeit in der Größenordnung von 100 Proz., einen niedrigen Wert des Elastizitätsmoduls und das Bestehen der thermoelastischen Anomalie (negativer longitudinaler Ausdehnungskoeffizient bzw. was gleich bedeutend ist, Wärmetönung bei Zug). Wolle besitzt eine reversible Dehnung von 100 Proz., der Elastizitätsmodul von Cotswold-Wollfasern beträgt nach Speakman (55) bei 18° und wasserdampfgesättigter Luft, 2,07 kg/mm² gegenüber dem rund 10^6-fachen bei Stahl. Messungen über die dritte Forderung stehen noch aus. Doch dürfte die bereits in der Literatur hin und wieder erwähnte Kontraktion bei Heißwasserbehandlung auf einem negativen linearen Ausdehnungskoeffizient beruhen. Nach vorläufigen Messungen an Roßhaaren liegt er um eine Größenordnung niedriger als bei Kautschuk, ist etwa gleich groß wie der l. th. K. von lebenden, faszienfreien Skelettmuskeln (53)[13]). Es liegt demnach nahe, das Verhalten der Wolle ebenfalls im Sinne der statistisch-kinetischen Theorie auszudeuten, und zwar hier so, daß die reinen Ordnungsvorgänge durch Kristallisation überlagert werden, wie es auch bei Kautschuk und Kollagen der Fall ist. Man spricht dann von einer nichtidealen Hochelastizität im Gegensatz zur idealen (in Analogie zu dem Verhalten bei Gasen). In Abb. 7 ist für diesen Fall das Umwandlungsfeld von Kollagen I und Kollagen II angegeben (Umwandlungstemperatur gegen aufgebrachte Spannung). Der native kristallisierte Zustand I entsteht durch Dehnung aus dem amorphen, kautschukelasti-

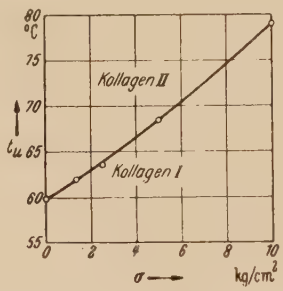


Abb. 7. Umwandlungstemperatur t_u des Faserkollagens als Funktion der dehnenden Spannung σ. (Nach Wöhlisch).

[13]) Es gelang nachzuweisen, daß man Keratinfasern (Roßhaare) durch Behandlung mit einer einprozentigen Na_2S-Lösung bei 20° in einen deutlich kautschukelastischen Zustand versetzen kann. Die Fasern lassen sich dann sehr leicht und bis zum Dreifachen ihrer ursprünglichen Länge reversibel dehnen und zeigen den Effekt der thermoelastischen Anomalie. Wir finden hiermit auch eine Bestätigung für die Annahme, daß auf der alkalischen Seite die Roste weitgehend intakt sind und lediglich in einen stärker geknäuelten Zustand übergehen.

weiterhin den Vorteil bot, daß alle gleichartig aufgebaut werden konnten. Bei der Auswahl der Verbindungen gingen wir von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Wurden zur Erhöhung der Löslichkeit und zur Erzielung einer größeren Ähnlichkeit mit den Kohlenhydraten ausschließlich Gallussäurederivate verwandt. 2. Wurden, um in den eine größere kryoskopische Konstante aufweisenden organischen Lösungsmitteln arbeiten zu können, und um auch evtl. elektrolytische Dissoziationen der phenolischen OH-Gruppen mit Sicherheit auszuschließen, sämtliche freien OH-Gruppen mit Methyl- oder Azetylgruppen besetzt, und 3. haben wir in den Di-, Tri- und Tetragallussäurederivaten sowohl Methyl als auch Azetylgruppen eingeführt, um nach Art der Endgruppenbestimmung das Molekulargewicht eindeutig ermitteln zu können.

Im ganzen wurden 10 verschiedene Verbindungen aufgebaut, deren Synthese und Konstitution aus den folgenden Formeln (IV—XIV) leicht ersichtlich sind. In den Verbindungen XI—XIV wurde erstmals das Bauprinzip der Kohlenhydrate verlassen, um zu sehen, welchen Einfluß die Verzweigung auf den Perlschnureffekt ausübt.

Mit Ausnahme der beiden letzten Verbindungen mit einem Molekulargewicht von mehr als 1000 waren sämtliche Substanzen gut kristallisierende Körper, die untereinander Schmelzpunktsdepressionen gaben, so daß das Vorliegen chemisch einheitlicher Individuen gesichert war.

Das Molekulargewicht ergab sich aus der eindeutig und in guter Ausbeute verlaufenden Synthese, aus den Methoxyl- und Azetylwerten (bzw. bei den Di- bis Tetragallussäurederivaten aus dem Verhältnis beider) und bei Verbindung IV—VII durch Titration der freien Karboxylgruppe. Bei den übrigen Substanzen ergab die gleiche Titration die weitgehende Abwesenheit der zur Synthese verwandten Säuren.

Es lagen also einheitliche und in ihrer Molekülgröße sicher bekannte Verbindungen vor, die sich für die geplanten osmotischen Versuche eigneten. Diese wurde in einer Beckmann-Apparatur ausgeführt, die, namentlich im Hinblick auf die Verwendung hygroskopischer Lösungsmittel, gegenüber der üblichen etwas modifiziert wurde und beim Arbeiten im temperaturkonstanten Raum als Mittel mehrerer Messungen eine Fehlergrenze von nahezu $\pm$ 0,001° erreichte[10]).

Die Messungen wurden in den drei Lösungsmitteln Dioxan, Eisessig und Bromoform ausgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle III bis V wiedergegeben.

[10]) Liebigs Ann. Chem. **541**, 25 (1939).

Die Ergebnisse entsprechen im wesentlichen den Erwartungen. In Dioxan und Eisessig sind auch hier die Gefrierpunktsdepressionen zu groß, und das Molekulargewicht sinkt in verdünnter Lösung wie bei den Trisacchariden auf das durchschnittliche Bausteingewicht herab. Ebenfalls wie bei den Kohlenhydraten treten in konzentrierterer Lösung über ein breites Konzentrationsgebiet konstante Zwischenstufen des scheinbaren Molekulargewichts auf, die in einfachen Zahlenverhältnissen sowohl zum wirklichen als auch zum Durchschnittsmolekulargewicht eines Ringgliedes stehen.

Die Depside geben den Effekt in noch stärkerem Maße als die Kohlenhydrate. Insbesondere treten die Zwischenstufen z. T. schon in hoher Konzentration auf, wo diese noch das normale Molekulargewicht zeigen. Dadurch wird der Absolutwert der Abweichung von der Theorie erheblich größer, als er je in der Zellulosereihe beobachtet wurde, und erreicht in einem, nicht in der Tabelle wiedergegebenen Fall in 5 proz. Lösung nahezu 0,5°, liegt also weit außerhalb jeder Fehlergrenze.

Interessant ist weiterhin das Verhalten der verzweigten Moleküle XI—XIV, die den Perlschnureffekt überhaupt nicht oder nur in deutlich geringerem Maße zeigen, unter Umständen aber auch bis zum Durchschnittsmolekulargewicht eines Bausteins „dissoziieren" können. Es scheint sich hier also nur um graduelle, nicht um prinzipielle Unterschiede zu handeln.

Diesem Verhalten in Dioxan und Eisessig gegenüber wurde in Bromoform, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Kohlenhydraten[11]), in allen untersuchten Fällen das normale Molekulargewicht erhalten.

In einer letzten Versuchsreihe wurde schließlich noch nachgewiesen, daß der beobachtete Effekt nicht durch bekannte methodische Fehler bedingt sein konnte. Hierbei wurden auf Grund der in der Originalarbeit[12]) angeführten Argumente folgende Möglichkeiten ausgeschlossen:

1. Verunreinigungen des Lösungsmittels.
2. Abscheidung von Mischphasen.
3. Irreversible Substanzänderungen (Verkrackung oder Solvolyse).
4. Elektrische oder Radikaldissoziation.
5. Nicht ideale Verdünnung.

[11]) K. H. Meyer und Hopf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 790 (1930).

[12]) Liebigs Ann. Chem. **541**, 37 (1939).

Tabelle III. Messungen in Dioxan.

Substanz		Konzentrationen in Gew.-%[1]					
		1,0	0,5	0,25	0,10	0,05	0,025
IV M = 212	$\Delta t \cdot 10^3$ M gef. M/x ber.	—	102 232 ± 2% M/1 = 212	52—53 236 ± 3% M/1 = 212	—	—	—
V M = 448	Desgl.	115—116 412 ± 2% M/1 = 448	—	29 410 ± 5% M/1 = 448	11 432 ± 15% M/1 = 448	—	—
VI M = 684	Desgl.	154 308 ± 1% M/2 = 342	80 297 ± 2% M/2 = 342	38 313 ± 5% M/2 = 342	17 280 ± 10% —	11 216 ± 10% M/3 = 228	—
VII M = 920	Desgl.	—	50 475 ± 3% M/2 = 460	25—27 456 ± 6% M/2 = 460	13 366 ± 10% —	11 216 ± 10% M/4 = 230	—
VIII M = 498	Desgl.	—	—	—	15[2]) 306 ± 10% —	9—10 250 ± 15% M/2 = 249	7 170 ± 15% M/3 = 166
IX M = 666	Desgl.	—	75 313 ± 2% M/2 = 333	36—37 325 ± 6% M/2 = 333	18 260 ± 8% —	13 185 ± 12% M/3 = 222	—
X M = 970	Desgl.	—	—	24 495 ± 6% M/2 = 485	12—13 380 ± 10% —	12 198 ± 10% M/5 = 194	6—7 185 ± 15% M/5 = 194
XI M = 708	Desgl.	67 708 ± 2% M/1 = 708	27 880 ± 5% M/1 = 708	—	6—7 732 ± 15% M/1 = 708	—	—
XII M = 960	Desgl.	107[3]) 890 ± 1% M/1 = 960	26 913 ± 5% M/1 = 960	—	5 950 ± 20% M/1 = 960	—	—
XIII M = 1416	Desgl.	—	22 1080 ± 7% —	—	6 790 ± 20% M/2 = 708	4 600 ± 30% M/2 = 708	—
XIV M = 1668	Desgl.	—	12 1980 ± 12% M/1 = 1668	6—7 1830 ± 20% M/1 = 1668	—	1—2 > 1600 M/1 = 1668	—

[1]) Die tatsächlichen Konzentrationen schwanken um etwa ± 10 Proz. um die hier angegebenen Mittelwerte. Die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen sind auf Grund der Beziehung $\Delta t/c$ = konst. auf diese Mittelwerte umgerechnet.

[2]) Die Lösung trübte sich während der Messung infolge beginnender Kristallisation. Doch erfolgte diese so langsam, daß die Werte im allgemeinen reproduzierbar waren.

[3]) In 2proz. Lösung gemessen, nicht umgerechnet.

5. Der Übergang zwischen den „Dissoziationsstufen".

Bei Annahme einer echten Dissoziation hätte sich der Übergang zwischen den verschiedenen Molekulargewichtsstufen nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz über ein Konzentrationsgebiet von etwa 2 Zehnerpotenzen erstrecken müssen. Wie jedoch bereits aus den Tabellen hervorgeht, erfolgt dieser Übergang innerhalb viel engerer Konzentrationsschwankungen. Hier liegt ohne Zweifel ebenfalls ein neuartiges Verhalten vor.

Die Untersuchung wurde anfangs dadurch erschwert, daß die Depside in Dioxan gerade in dem Übergangsgebiet unregelmäßige Molekulargewichte geben, die von der Lösungstemperatur oder der seit der Lösung verflossenen Zeit abhängig sind. Es handelt sich hier um ähnliche Verzögerungseffekte bei der Einstellung des endgültigen Lösungszustandes, wie sie auch Heß und Ulmann[12a]) an Zellulosederivaten in Eisessig beobachten. Hier erfolgt nach entsprechender Verdünnung die Umwandlung in den Zustand stärkerer „Dissoziation" viel leichter, wenn die Lösung früher bereits einmal diesen Zustand durchlaufen hat und anschließend wieder konzentriert wurde. Man kann also direkt durch eine Art „Impfung" den Übergang zwischen den Molekulargewichtsstufen auslösen.

[12a]) Heß und Ulmann, Liebigs Ann. Chem. **504**, 81 (1933); Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 134 (1935) u. a.

24. J. B. Speakman und M. C. Hirst, Trans. Faraday Soc. **29**, 148 (1933); J. B. Speakman, Nature, London **132**, 930 (1933); Trans. Faraday Soc. **30**, 539 (1934); **32**, 897 (1936); J. Text. Inst. **27**, 231 (1936); J. Soc. Dyers Colourists **33**, 844 (1937); Nature, London **139**, 411 (1937). J. B. Speakman, B. Nilssen und C. S. Whewell, Nature, London **141**, 688 (1938); J. B. Speakman u. E. Stott, ebenda **141**, 414 (1938).
25. F. C. Frank in der Veröffentl. W. T. Astbury und M. J. Woods, loc. cit. 12.
26. D. A. Crowder und M. Harris, Amer. Dyestuff Reporter **25**, 264 (1936).
27. J. B. Speakman, Nature, London **132**, 930 (1933).
28. A. Schöberl, Collegium **1936**, 412.
29. Vgl. die Literatur in R. O. Herzog und F. Oberlies, Technologie der Textilfasern VIII, 3 B (Berlin 1938).
30. P. W. Preisler und D. B. Preisler, J. biol. Chemistry **87**, 767 (1930); **89**, 631 (1930); P. W. Preisler, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2984 (1932).
31. A. Schöberl, loc. cit. 8.
32. Z. Stary, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **136**, 160 (1924); **144**, 147 (1925); **175**, 178 (1928).
33. P. L. Rouette, Dissertation (Aachen 1934).
34. E. Clayton, J. Soc. Dyers Colourists **52**, 86 (1936).
35. J. B. Speakman, Nature, London **132**, 930 (1933).
36. C. Rimington, J. Soc. chem. Ind. **49**, T139 (1930).
37. A. Schöberl, Liebigs Ann. Chem. **507**, 111 (1933); A. Schöberl, E. Berninger und F. Harren, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1545 (1934); A. Schöberl und H. Eck, Naturwiss. **23**, 391 (1935); A. Schöberl und H. Eck, Liebigs Ann. Chem. **522**, 97 (1936); A. Schöberl und Th. Hornung, Liebigs Ann. Chem. **534**, 210 (1938); A. Schöberl und P. Rambacher, Liebigs Ann. Chem. **538**, 84 (1939).
38. J. C. Andrews und P. D. Wyman, J. biol. Chemistry **87**, 427 (1930); D. G. Simonsen, J. biol. Chemistry **94**, 323 (1931).
39. H. Reutter, Unveröffentlichte Versuche.
40. H. Braekken, Norske Videnske Selskab. Forhandl. **7**, 143 (1934).
41. W. T. Astbury und M. J. Woods, Diskussionsbemerkung zu J. B. Speakman, J. Text. Inst. **27**, P 231 (1936). Diese Autoren fanden ein β-Keratin ähnliches Diagramm bei mit Natriumbisulfit behandelter Wolle.
42. W. T. Astbury und R. Lomax, J. chem. Soc. **1935**, 846; W. T. Astbury, S. Dickinson und K. Bailey, Biochemical J. **29**, 2351 (1935).
43. D. A. Wilson und N. E. Gordon, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3896 (1933).
44. A. L. Smith und M. Harris, Bur. Standards J. Res. **16**, 301, 309 (1936).
45. C. Neuberg und P. Mayer, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **44**, 498 (1905).
46. J. B. Vickery und Ch. S. Leavenworth, J. biol. Chemistry **86**, 129 (1930).
47. P. W. Preisler und D. B. Preisler, J. biol. Chemistry **87**, 767 (1930); **89**, 631 (1930).
48. E. Elöd und G. Haas, Z. ges. Textilind. **1937**, 31.
49. O. Kratky und F. Schossberger, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 145 (1938).
50. W. T. Astbury und M. J. Woods, loc. cit. 41.
51. Vgl. z. B. D. M. Wrinch, Proc. Roy. Soc., Ser. A **161**, 505 (1937).
52. J. B. Speakman, J. Text. Inst. **28**, P. 397 (1937).
53. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **81**, 239 (1939); Naturwiss. **28**, 305 (1940).
54. W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936); **87**, 3 (1939).
55. W. T. Astbury, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **24**, 69 (1940).

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bern, Schweiz.

Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle.

(Schluß)

Von W. Feitknecht (Bern, Schweiz). (Eingegangen am 10. August 1940)

B. Spezieller Teil.*)

Laminardisperse Formen bei Hydroxyden und basischen Salzen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, haben Fricke und Mitarbeiter ein großes Tatsachenmaterial über die Sekundärstruktur bei Oxyden gesammelt und auch quantitativ ausgewertet. Bis jetzt haben sie nur in einem Falle ihre diesbezüglichen Untersuchungen auch auf die hier besprochenen Hydroxyde ausgedehnt, nämlich auf das Magnesiumhydroxyd (64). In der Literatur finden sich weitere Angaben über das Auftreten laminardisperser und fehlgeordneter Formen von Hydroxyden, so bei A. und E. Lottermoser (78) in einer Arbeit über die Alterung von Kobalt- und Nickelhydroxyd, ferner auch in den Arbeiten von Hüttig und Mitarbeitern und anderer (79). Aus der großen Zahl von Röntgenaufnahmen, die wir im Laufe unserer Arbeiten über Hydroxyde und basische Salze hergestellt haben, und deren Ergebnisse bis dahin nur teilweise veröffentlicht werden konnten, läßt sich zusammen mit den oben erwähnten Ergebnissen ein vorläufiges Bild über die verschiedenen Arten von Sekundärstrukturen gewinnen, die bei den einzelnen Verbindungen auftreten. Es sollen im folgenden zuerst die Hydroxyde und dann die basischen Salze der Reihe nach behandelt werden. Da Zinkhydroxyd ein besonderes Verhalten zeigt, wird es vorweggenommen. Bei den übrigen erfolgt die Besprechung in der Reihenfolge zunehmender Ionenradien.

I. Hydroxyde.

1. Zinkhydroxyd.

Keine der verschiedenen kristallisierten Modifikationen des Zinkhydroxyds kristallisiert im C_6-Typ. Vier davon, β, γ, δ, ε, treten fast aus-

*) Allgemeiner Teil Kolloid-Z. **92**, 257 (1940).

nahmslos in größeren Individuen auf (31), so daß von ihrer Besprechung hier abgesehen werden kann.

Die α-Form, die ihrer Natur nach laminardispers ist, wird stets erhalten, wenn verdünnte Zinkhalogenidlösungen unvollständig gefällt werden, ferner bei starkem Verdünnen konzentrierter oxydhaltiger Halogenidlösungen und schließlich auch beim Auslaugen einiger niedrig basischer Salze (27).

α-Zinkhydroxyd ist nur existenzfähig, wenn ein Teil der Hydroxylionen der Zwischenschichten durch fremde Anionen ersetzt ist. Entfernt man diese, so entsteht amorphes Hydroxyd. Die Menge an Fremdanionen, die zur Stabilisierung notwendig ist, schwankt innerhalb größerer Grenzen und hängt stark von der Natur des Anions ab. Nach noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen (54) kommt bei α-Hydroxyd aus Chloridlösung ein Molekül Chlorid auf 15—25 Moleküle Hydroxyd. Beim Bromid ist das entsprechende Verhältnis aber 1:7—10 Moleküle, also gleich groß wie u. U. bei hochbasischen Salzen. Bromidhaltiges α-Hydroxyd geht auch leichter in amorphes über, d. h. schon in einer Lösung, die noch eine beträchtliche Zinkbromidkonzentration enthält.

Einen ungefähr gleichen Gehalt an Zinksalz enthalten die frischen Niederschläge aus Zinknitratlösung, und auch bei diesen wird das Zinksalz verhältnismäßig leicht abgegeben.

Stark stabilisierende Wirkung scheinen auch die Karbonationen auszuüben, sie können die Chlorionen leicht verdrängen, z. B. wenn α-Hydroxyd mit schwach kohlesäurehaltigem Wasser gewaschen wird. Karbonathaltiges α-Hydroxyd bildet sich auch, wenn nicht ganz kohlensäurefreie Lauge zum Fällen verwendet wird.

α-Zinkhydroxyd ist von Natur extrem laminardispers (vgl. A, Abschnitt III), und so stark fehlgeordnet, daß es kaum noch als kristallisiert bezeichnet werden kann. Man beobachtet aber bei verschiedenen Präparaten noch Unterschiede im Ordnungsgrad, die mit der Natur des Fremdanions im Zusammenhang stehen können. So zeigen karbonat- und nitrathaltige Produkte neben scharfen hk0-, schwache, stark verbreiterte Reflexe, die als 00*l* gedeutet werden können; demnach ist der Schichtenabstand noch einigermaßen konstant. Er beträgt aber für die karbonathaltigen ungefähr 8 Å, für die nitrathaltigen 9,5 Å (vgl. Fig. 3a und b).

Andere Präparate, z. B. solche aus sehr verdünnten Nitrat- oder Chlorid- sowie aus Bromidlösungen, geben Röntgendiagramme, die nur hk0-Reflexe aufweisen, hier ist also der Schichtenabstand stark schwankend. Ebenso ver-

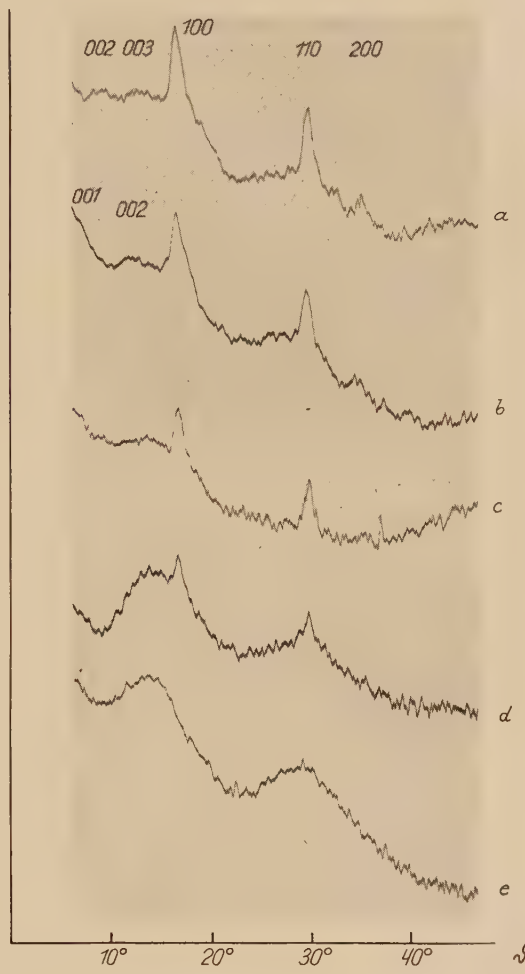


Fig. 3. a) Hochbasisches Zinknitrat mit stark verbreiterten Basisreflexen. b) α-$Zn(OH)_2$, karbonathaltig, stark verbreiterte Basisreflexe; c) α-$Zn(OH)_2$, die diffuse Schwärzung bei kleinen Ablenkungswinkeln entspricht dem beobachtbaren Minimum; d) Mischung von amorphem und α-$Zn(OH)_2$; e) Amorphes $Zn(OH)_2$.

Anmerkung:

Fig. 3—13 geben Photometerkurven von Röntgendiagrammen wieder. Alle Aufnahmen wurden in einer Kamera mit einem Durchmesser von 5,73 cm aufgenommen, und zwar die Magnesium-, Zink-, Nickel- und Kadmiumverbindungen mit CuKα-, die Kobaltverbindungen mit FeKα-Strahlung.

schwinden die 001-Reflexe stärker nitrathaltiger Präparate beim Auswaschen. Es ist aber charakteristisch, daß in diesen Fällen die Röntgendiagramme stets noch eine schwache diffuse Schwärzungszone aufweisen mit einem Maximum an der gleichen Stelle wie das amorphe Zinkhydroxyd (Fig. 3c). Diese Schwärzung läßt sich noch nicht einwandfrei deuten, es ist möglich, daß diese Produkte kleine Mengen von amorphem Hydroxyd

enthalten, das in dünnen Schichten mit α-Hydroxyd zu einem „Mischkörper" verwachsen ist.

Da α-Zinkhydroxyd stets einen mehr oder weniger hohen Salzgehalt aufweist, fragt es sich, ob es nicht besser als basisches Salz zu bezeichnen ist, bzw. ob und wo eine Grenze zwischen basischem Salz und Hydroxyd gezogen werden kann. Diese Frage wird noch weiter experimentell untersucht. Man wird geneigt sein, bei höherem Salzgehalt von basischem Salz zu sprechen, hauptsächlich auch dann, wenn ein solches Präparat noch einen ungefähr konstanten Schichtenabstand besitzt. So haben wir auch die oben erwähnten nitrathaltigen Präparate bei den basischen Salzen eingeordnet (Tabelle VII). Ein Entzug des Nitrats führt aber allmählich zu α-Hydroxyd.

Wird das Salz der Zwischenschicht ausgelaugt oder werden die Fremdanionen durch Hydroxylionen ersetzt, so geht α-Hydroxyd in die amorphe Form über. Dieser allmähliche Übergang ist auf den Röntgendiagrammen an der Zunahme der Intensität der Reflexe des amorphen und der Abnahme derjenigen des α-Hydroxyds zu erkennen (vgl. Fig. 3d).

Das amorphe Zinkhydroxyd weist zwei diffuse Schwärzungszonen auf (Fig. 3e). Die $\sin \vartheta$ der Ablenkungswinkel ihrer Maxima stehen im Verhältnis 1:2. Die fast momentane Bildung aus α-Hydroxyd mit Lauge und Rückverwandlung in α-Hydroxyd mit Zinksalz spricht für einen laminaren Bau. Versuche zur weiteren Klärung der Konstitution dieser interessanten Verbindung sind im Gange.

2. Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumhydroxyd ist bis jetzt nur in der C 6-Form erhalten worden, und es scheint sehr unwahrscheinlich, daß die α-Form existieren kann.

Es tritt sehr leicht in laminardisperser Form auf. Fricke, Schnabel und Beck (64) haben in einer sehr sorgfältigen Arbeit den Zusammenhang zwischen Wärmeinhalt und Sekundärstruktur der Primärteilchen untersucht.

Die energiereichsten Präparate wurden beim Wässern von aktivem Oxyd erhalten. Als einzigen Grund für deren großen Wärmeinhalt erwies sich der hohe Dispersitätsgrad, andere Arten von Sekundärstruktur konnten nicht nachgewiesen werden. Als mittlere Teilchendimensionen für ein solches Präparat wurden folgende Werte gefunden: Ausdehnung in Richtung der *c*-Achse, also Blättchendicke 90 Å, Ausdehnung in Richtung einer *a*-Achse, also Blättchenbreite 250°. Die Teilchen sind also ausgesprochen laminardispers. Nach eigener Erfahrung entsteht beim Wässern von weniger aktivem Oxyd von vornherein gröber disperses Hydroxyd.

Das aus Lösung ausfallende Magnesiumhydroxyd ist ebenfalls stark laminardispers. Bei einem bei tiefer Temperatur gefällten Präparat fanden Fricke, Schnabel und Beck verhältnismäßig große, blättrig ausgebildete Teilchen im Mittel ungefähr 450 Å dick und 1250 Å breit. Aus der Verbreiterung der h k l ergab sich aber, daß die Teilchen „Arnfelt-Struktur" besaßen, d. h. daß dünne Schichtenpakete parallel gegeneinander verschoben waren.

Dieses Präparat von Fricke, Schnabel und Beck hatte infolge von Peptisation beim Auswaschen und wahrscheinlich auch infolge von Teilchenvergröberung seine aktivsten Teile verloren. Die mittlere Größe der Teilchen, vor allem die Dicke der Blättchen ist bei ganz frisch gefälltem Hydroxyd kleiner. Es läßt sich dies aus Präparaten schließen, die wir beim Fällen kleiner Mengen von Magnesiumsalz und sehr raschem Isolieren erhielten. Diese geben ein Röntgendiagramm, bei dem die Prismen- fast gar nicht, die Basis- deutlich und die Pyramidenreflexe sehr stark verbreitert sind.

Beim Altern findet nur ein langsames Verschwinden der Arnfelt-Struktur und eine beschränkte Teilchenvergröberung statt. Dies folgt aus eigenen qualitativen Versuchen und aus Angaben von Fricke, Schnabel und Beck. Ein von ihnen näher untersuchtes Präparat, das bei 70° gefällt worden war, hatte ungefähr die gleiche mittlere Teilchengröße und Form wie ihr frisches Präparat, doch ohne Arnfelt-Struktur. Die Teilchen besaßen also noch kolloide Dimensionen und waren blättrig ausgebildet.

3. Nickelhydroxyd.

Wie schon erwähnt, scheint beim Nickelhydroxyd die α-Form ebenfalls nicht existenzfähig zu sein. Beim Fällen einer Nickelsalzlösung mit einem Laugenüberschuß, also beim Umsetzen von jungen basischen Salzen mit Doppelschichtengitter entsteht die C 6-Form des Hydroxyds, auch dann, wenn die Lösung Glukose enthält.

A. und E. Lottermoser (78) haben darauf hingewiesen, daß frisch gefälltes Nickelhydroxyd sehr unvollkommen kristallisiert ist, diese Angabe haben wir bestätigt gefunden.

Aus glukosehaltiger Lösung frisch hergestellte Präparate geben ein Röntgendiagramm, das hauptsächlich die Reflexe 100 und 110 aufweist wie ein α-Hydroxyd (vgl. Fig. 4a). Daß es sich aber nicht um die α-Form handelt, geht

daraus hervor, daß die Intensität von 100 nach längeren Wellen sehr langsam absinkt, und zwar gibt dieser Intensitätsabfall nicht eine konvexe Kurve wie bei einem für α-Hydroxyd zu erwartenden Kreuzgitter-Diagramm, sondern eine konkave, was auf den sehr stark verbreiterten 101-Reflex zurückzuführen ist. Zudem ist auch 001 sehr stark verbreitert und deshalb nur undeutlich auf dem Diagramm zu erkennen.

Ohne Glukosezusatz hergestelltes ganz frisches Nickelhydroxyd gibt ein Röntgendiagramm mit etwas weniger verbreiterten 001- und 101-Reflexen (Fig. 4b). Aber auch bei diesem fehlen die Reflexe höherer Ordnung infolge starker Linienverbreiterung und wahrscheinlich auch infolge von Gitteraufrauhungen. Demnach besitzt ganz frisch gefälltes Nickelhydroxyd Teilchen, die nur wenige Identitätsperioden dick sind. Die Breite dieser sehr dünnen Blättchen ist aber, wie aus der geringen Verbreiterung der hk0 zu schließen ist, von der Größenordnung 10^{-6} cm.

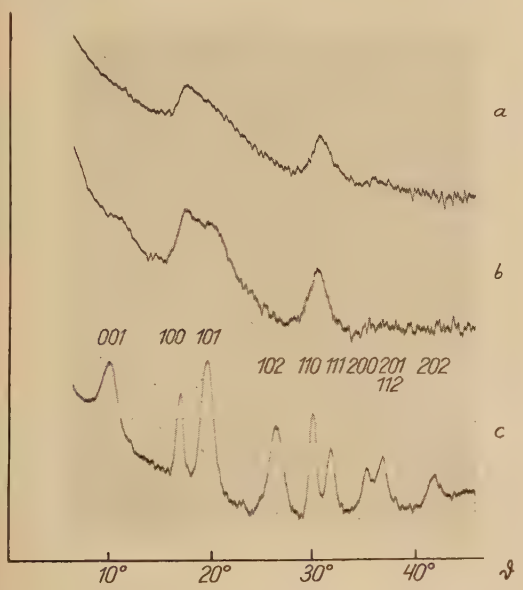


Fig. 4. a) $Ni(OH)_2$, aus glukosehaltiger Chloridlösung frisch gefällt; b) $Ni(OH)_2$, aus reiner Chloridlösung frisch gefällt; c) $Ni(OH)_2$, 15 Monate bei Zimmertemperatur unter der Mutterlauge gealtert, Basis und Pyramidenreflexe verbreitert.

Neben der schon erwähnten, allgemeinen Gitteraufrauhung zeigen diese sehr stark laminardispersen Formen von Nickelhydroxyd eine deutliche Verkürzung des Abstandes a, beträgt er doch nur 3,07—3,09 gegenüber 3,117 bei gröber dispersem Hydroxyd. Eine ähnliche Verkürzung des Gitterabstandes in der Schichtebene haben U. Hofmann und Wilm bei stark laminardispersem Graphit festgestellt.

Beim Lagern unter der Mutterlauge altert Nickelhydroxyd nur sehr langsam, und diese Alterung kann durch Fremdsubstanzen, z. B. Glukose, noch weiter stark verzögert werden. Ein aus glukosehaltiger Lösung gefälltes Hydroxyd gibt, nachdem es einen Monat unter der Mutterlauge gelagert hat, ein Röntgendiagramm von ungefährem Aussehen wie frisch gefälltes Hydroxyd ohne Zusatz von Fremdsubstanz (Abb. 4b).

Wir haben von einer größern Zahl von Präparaten, die 15 Monate bei Zimmertemperatur unter der Mutterlauge lagerten, Röntgenaufnahmen hergestellt. Alle Präparate aus chloridhaltiger Lösung gaben ein Diagramm wie Abb. 4c, also ziemlich scharfe Prismen- und stark verbreiterte Basis- und Pyramidenreflexe. Bei Präparaten aus bromidhaltiger Lösung war die Verbreiterung der Basis- und Pyramidenreflexe nicht so stark. Zudem zeigen die Reflexe eine Abnahme der Intensität mit Zunahme der Ordnung. Es besitzt demnach auch dieses gealterte Hydroxyd noch einen ausgesprochen blättrigen Habitus und eine ausgesprochene Aufrauhung des Gitters.

Beim Erwärmen unter der Mutterlauge findet eine wesentlich raschere Alterung statt, und bei längere Zeit erwärmten Präparaten sind alle Linien ungefähr gleich scharf. Jedoch fanden Lotmar und Feitknecht (19), daß die Reflexe höherer Ordnung, d. h. vor allem die Pyramidenreflexe, eine Abnahme der Intensität aufweisen. Der stärkere Intensitätsabfall der Pyramidenreflexe ist nach Abschnitt IV von Teil A wohl so zu deuten, daß die Schichten ganz wenig parallel verschoben sind (Abb. 1d).

4. Kobalthydroxyd.

Das Kobalthydroxyd tritt bekanntlich in zwei verschieden gefärbten Formen auf, einer blauen und einer rosafarbigen. Die Frage nach der Natur der beiden Formen und der Ursache des Farbunterschiedes ist viel bearbeitet und diskutiert worden. Kürzlich wurde gezeigt (27), daß zwei verschiedene Modifikationen vorliegen und daß die blaue die gleiche Struktur besitzt wie α-Zinkhydroxyd. Hinsichtlich der Strukturermittlung und einer kritischen Besprechung älterer Ansichten über die Konstitution von blauem Kobalthydroxyd sei auf diese Arbeit verwiesen.

a) Das blaue oder α-Kobalthydroxyd wird stets als erstes Fällungsprodukt beim Versetzen von Kobaltsalzlösung mit Lauge erhalten.

Es ist sehr unbeständig und beginnt sich fast momentan in das rosafarbige umzuwandeln. Dies ist der Grund, weshalb es früher nicht rein hergestellt werden konnte. Es gelingt dies nur durch besondere Vorsichtsmaßregeln. So erhielt es W. Bédert durch Fällen bei 0° C, sofortiges Ausfrieren des Niederschlages, Auftauen unter Alkoholzusatz und Auswaschen mit Alkohol und Azeton. Ferner vermögen, wie schon erwähnt, Zucker und höhere Alkohole die Umwandlung zu verhindern.

Bei dieser Herstellungsart entsteht das α-Kobalthydroxyd sekundär durch topochemische Umsetzung der zuerst ausfallenden basischen Salze. Man erhält es in etwas andern Formen und mit einem geringen Gehalt an Fremdanionen, auch beim Behandeln gealterter grüner basischer Salze mit glukosehaltiger Natronlauge (80).

Blaues Kobalthydroxyd, durch Fällen aus Kobaltchloridlösung hergestellt, gibt ein Röntgendiagramm, das nur 100, 110 und ganz schwach 200 enthält, alle etwas verbreitert, gibt also nur Kreuzgitterinterferenzen (Abb. 5a). Die in Tabelle I angegebene Formel ergibt sich aus der in Abschnitt V besprochenen topochemischen Bildung aus dem basischen Chlorid. Diese Form besitzt nur geordnete Schichten, die aber parallel verschoben und verdreht sind und keinen konstanten Abstand besitzen. Beim Übergang des frisch gefällten basischen Chlorids in das blaue Hydroxyd werden in der ungeordneten Zwischenschicht nur die Chlor- gegen Hydroxylionen ersetzt, wodurch der Schichtenabstand schwankend wird.

Setzt man gealtertes grünes basisches Kobaltchlorid um, so entsteht ein blaues Hydroxyd mit wesentlich höherem Ordnungsgrad. Die Röntgendiagramme enthalten auch verbreiterte Basis- und u. U. auch die ersten Pyramidenreflexe, bei letzteren nimmt allerdings die Intensität mit steigender Ordnung sehr rasch ab. Die Struktur kommt der der Ausgangsverbindung nahe, die Teilchen sind aber stärker fehlgeordnet.

Die Röntgendiagramme von blauem Hydroxyd, das aus Nitratlösung gefällt wird, zeigen neben den Prismen- auch verbreiterte Basisreflexe, die einem Schichtenabstand von 8,1 Å entsprechen. Bei der Umsetzung von gealtertem basischem Nitrat entsteht wiederum ein vollkommener geordnetes Hydroxyd, das ein Röntgendiagramm gibt mit Prismen-, Basis- und bei lange gealtertem auch Pyramidenreflexen, die nur wenig verbreitert sind, mit zunehmender Ordnung allerdings eine starke Intentitätsabnahme aufweisen (Abb. 5b uud c). Der Struktur des letztern entspricht der des grünen basischen Kobaltchlorids. Der Schichtenabstand beträgt 8,1 Å, ist demnach ungefähr 1 Å kleiner als bei

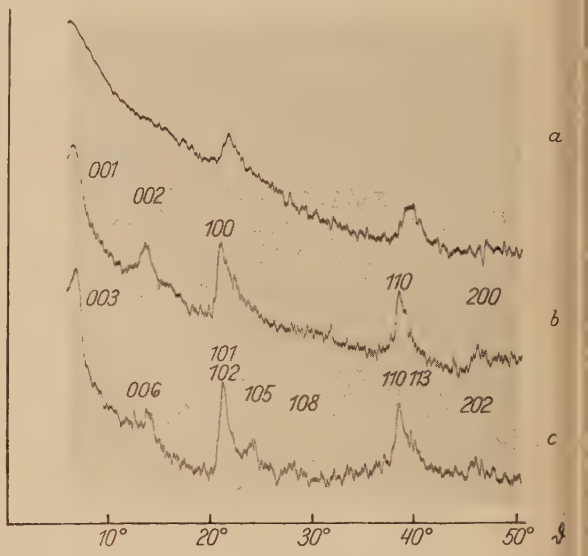


Fig. 5. a) Blaues Kobalthydroxyd, aus 0,25-m glukosehaltiger Kobaltchloridlösung gefällt. b) Blaues Kobalthydroxyd, durch Umsetzen von einen Tag altem grünem basischem Nitrat erhalten, nitrathaltig. c) Blaues Kobaldhydroxyd, durch Umsetzen von grobdispersem grünem basischem Kobaltnitrat erhalten, nitrathaltig.

der Ausgangsverbindung. Bei der Umsetzung des basischen Nitrates findet demnach eine Verkleinerung des Abstandes und wenigstens bei gealtertem Nitrat ein Zurechtrücken der Schichten statt.

Der höhere Ordnungsgrad, den blaues Kobalthydroxyd aus basischem Nitrat im Vergleich zu ähnlich aus basischem Chlorid hergestelltem aufweist, steht möglicherweise damit im Zusammenhang, daß das basische Nitrat mit der Formel

$$4\ Co(OH)_2 < \equiv\equiv > 1{,}25\ Co(OH)(NO_3)_{1{,}5}$$

in der Zwischenschicht einen größern Kobaltgehalt besitzt als das basische Chlorid. Dem daraus gewonnenen Hydroxyd kommt wahrscheinlich die Formel

$$4\ Co(OH)_2 < \equiv\equiv > 1{,}25\ Co(OH)_2$$

zu und der Mehrgehalt an Hydroxyd bedingt möglicherweise eine festere Bindung der Schichten. Der höhere Ordnungsgrad wäre demnach in diesem Falle chemisch bedingt.

Nebstdem kann der Ordnungsgrad aber auch durch das Ausgangsmaterial beeinflußt werden, wie ein Vergleich der aus frischem und gealtertem basischem Salz hergestellten Formen lehrt. Die geringere Fehlordnung bei den Formen aus gealtertem Ausgangsmaterial ist ein

Beweis für den streng topochemischen Ablauf der Umsetzung. Bei gealterten basischen Salzen sind die Hydroxydschichten größer und behalten ihre Ausdehnung auch im Hydroxyd. Sie werden aus diesem Grunde im Falle der Herstellung aus dem basischen Chlorid trotz geschwächter Bindung nur wenig aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben. Allerdings ist zu bemerken, daß α-Kobalthydroxyd aus gealterten basischen Salzen stets einen merklichen Gehalt an Fremdanionen besitzt.

Das blaue Kobalthydroxyd zeigt demnach einerseits Strukturen, wie die typischen α-Formen der Hydroxyde, anderseits auch solche, wie sie für Doppelhydroxyde 2- und 3wertiger Metalle charakteristisch sind und vom C 19-Typ abgeleitet werden können. Da zwischen beiden Extremen Übergänge vorkommen, kann die „α-Struktur" auch als stark fehlgeordnete rhomboedrische Struktur (abgeleitet vom C 19-Typ) aufgefaßt werden.

b) Bekanntlich wird blaues Kobalthydroxyd durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert und geht über eine grüne Zwischenverbindung in das schwarzbraune dreiwertige Hydroxyd über. Die Oxydation verläuft aber nur vollständig, wenn ein rascher Sauerstoffstrom durch gekühltes frisch gefälltes Hydroxyd geleitet wird, weil sonst nebenher eine Umwandlung in das rosafarbige Hydroxyd stattfindet und das letztere sehr viel langsamer oxydiert wird.

Vermeidet man diese Nebenreaktion, so wird beispielsweise bei frisch gefälltem blauem Hydroxyd aus Chloridlösung 20 Proz. des Kobalts, d. h. das Kobalthydroxyd der Zwischenschicht rasch oxydiert. Diese Reaktion verläuft einphasig, die Struktur verändert sich allmählich in der Weise, daß der Schichtenabstand konstant wird und sich anschließend die Schichten rhomboedrisch übereinander anordnen wie beim grünen basischen Chlorid (Abb. 6a). Die Zwischenverbindung wurde als „grünes Kobalthydroxyd" bezeichnet; es besitzt die Formel

$$4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\equiv\!\equiv\!\gtrdot CoOOH$$

Das grüne Kobalthydroxyd wird, in Wasser suspendiert, beim Durchleiten von molekularem Sauerstoff im Laufe mehrerer Stunden zum Kobalt(III)hydroxyd oxydiert. Das hierbei gebildete CoOOH besitzt das gleiche Gitter wie das von Hüttig und Kasseler (81) durch Fällen aus komplexen Kobalt(III)salzlösungen erhaltene. Interessant ist, daß das aus dem blauen Hydroxyd gewonnene laminar ausgebildet ist wie das Ausgangsmaterial, was für einen streng topochemischen Verlauf der Reaktion spricht (Abb. 6b).

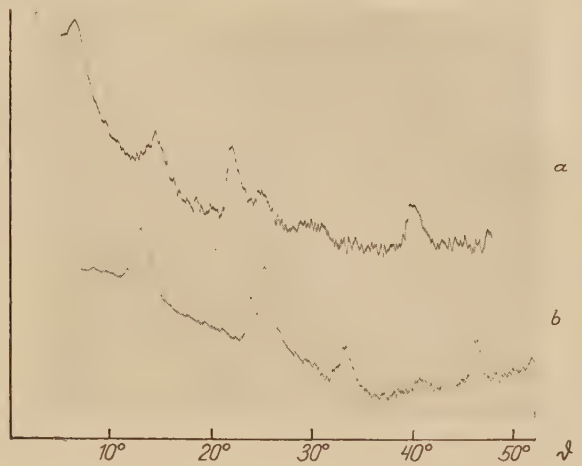


Fig. 6. a) Grünes Kobalthydroxyd. b) Laminardisperses Kobalt(III)hydroxyd (CoOOH).

Die Weiteroxydation des grünen Kobalthydroxyds wird durch Glukose verhindert. Leitet man durch Kobalthydroxyd, das aus glukosehaltiger Lösung gefällt wurde, Sauerstoff, so wird nur ungefähr $^1/_5$ des Kobalts oxydiert. In dieser Weise kann das grüne Kobalthydroxyd leicht rein hergestellt werden.

Das aus frisch gefälltem blauem hergestellte grüne Hydroxyd ist stets laminardispers und stark fehlgeordnet. Die Basisreflexe sind verbreitert und die Pyramidenreflexe nehmen mit zunehmender Ordnung rasch an Intensität ab (Abb. 6a), es liegen demnach Strukturen von der Art der Abb. 1a und c vor. Da es nur in geschütztem Zustand existenzfähig ist, zeigt es keine Tendenz zu altern. Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß durch Oxydation eines weniger stark fehlgeordneten Ausgangsmaterials auch ein grünes Hydroxyd mit vollkommenerem Gitter und geringerer Dispersität erhalten werden kann.

c) Das rosafarbige Kobalthydroxyd ist bis jetzt stets nur mit verhältnismäßig gut ausgebildetem Gitter und nie in ausgesprochen laminardisperser Form beobachtet worden. Es wird meistens durch Umwandlung von blauem erhalten. Bédert (80) hat diese Reaktion etwas näher untersucht und dabei das folgende Bild über ihren Ablauf gewonnen: Die unabgesättigten Ränder der Schichten der Teilchen des blauen Hydroxyds bröckeln ab und lagern sich zu Keimen von rosafarbigem zusammen, dabei wird auch der amorphe Anteil der Zwischenschichten geordnet. Da die Reaktion topochemisch gebunden ist, ist ein Weiterwachsen der Keime nur begrenzt möglich, und das Weiter-

schreiten der Umwandlung erfolgt vorwiegend durch neue Keimbildung. Röntgenographisch ergibt sich, daß das erste Wachstum der Keime rasch und ohne starke Bevorzugung bestimmter kristallographischer Richtungen erfolgt, denn schon bei den ersten Umwandlungsstufen treten die Linien des rosafarbigen nur wenig verbreitert auf und werden mit fortschreitender Alterung einfach intensiver. Größere Breitenunterschiede zwischen Basis- und Pyramiden einerseits, Prismenreflexen anderseits sind nicht zu beobachten. Die geringere Intensität der Reflexe höherer Ordnung läßt auf eine allgemeine Fehlordnung des Gitters schließen, die aber nach kurzer Zeit vollständig verschwunden ist. Bei dem von Hüttig und Kasseler (82) als blaues Hydroxyd angesprochenen Präparat handelt es sich um ein Gemenge von wenig blauem und viel rosafarbigem Hydroxyd mit allgemeiner geringer Gitterstörung.

In laminardisperser Form scheint man das rosafarbige Hydroxyd nur bei Gegenwart von Fremdsubstanzen zu erhalten, die adsorbiert werden, aber nicht so stark, daß die Umwandlung des blauen verhindert wird. So erhielten wir ein Präparat mit stark verbreiterten Basis- und Pyramidenreflexen beim Altern von blauem Hydroxyd in glyzerinhaltiger Lösung.

5. Kadmiumhydroxyd.

Während die ältere Literatur nur eine Modifikation von Kadmiumhydroxyd kannte, wurde kürzlich gezeigt, daß auch eine α-Form existiert (27).

Beim Fällen von Kadmiumnitratlösung entsteht zuerst ein sehr voluminöser durchscheinender Niederschlag, der sich aber sehr rasch vergröbert und zu Boden sinkt. Enthält die Nitratlösung Glukose, so bleibt der Niederschlag auch bei langem Lagern unter der Mutterlauge unverändert voluminös. Dieses aus glukosehaltiger Lösung erhaltene Hydroxyd gibt ein Röntgendiagramm, das nur die für die α-Form chrakteristischen Prismenreflexe zeigt. Diese sind zudem verbreitert, was auf eine geringe Ausdehnung der Schichten schließen läßt. Die Atomabstände in den Schichten sind wie bei den andern α-Hydroxyden kleiner als bei der C 6-Form.

Fällt man glukosehaltige Kadmiumsulfatlösung mit Lauge, so wird auch bei größerem Laugenüberschuß das primär gebildete basische Kadmiumsulfat nicht in Hydroxyd umgewandelt, weil die adsorbierte Glukose diese Umsetzung verhindert. Aus Kadmiumhalogenidlösungen wird α-Kadmiumhydroxyd nicht erhalten, weil die zuerst gebildeten basischen Halogenide ein Einfachschichtengitter besitzen.

Es scheint, daß α-Kadmiumhydroxyd als sehr unbeständige Zwischenverbindung auftritt, wenn ein Kadmiumsalz, das ein basisches Salz mit Doppelschichtengitter geben kann, aus einer verdünnten Lösung mit Lauge gefällt wird.

Das stabile Kadmiumhydroxyd zeigt ähnlich wie das rosafarbige Kobalthydroxyd eine geringe Tendenz, in hochdisperser Form aufzutreten. Die Röntgendiagramme von frisch gefällten und sehr rasch gereinigten Präparaten zeigen scharfe Prismen und nur ganz wenig verbreiterte Basis- und Pyramidenreflexe, und die Intensität der Reflexe höherer Ordnung ist nur wenig abgeschwächt. Die Teilchen sind demnach wohl laminar ausgebildet, doch sind sie so groß, daß sie röntgenographisch nicht mehr ausgemessen werden können. Beim Altern findet rasch eine weitere Vergröberung der Teilchen und Ausheilung des Gitters statt.

Ein Vergleich der verschiedenen C 6-Formen der Hydroxyde ergibt, daß Nickel- und in etwas abgeschwächtem Maße Magnesiumhydroxyd eine ausgesprochene Tendenz haben, laminardispers aufzutreten und auch stark ausgeprägte Gitterstörungen zeigen. Nach Versuchen, die noch nicht abgeschlossen sind, gilt dies auch für Eisen(II)hydroxyd. Kobalt und Kadmiumhydroxyd dagegen liefern stets gröbere und vollkommener geordnete Teilchen. Es äußert sich also hierin eine ausgesprochene Stoffeigenschaft dieser Hydroxyde, und es fragt sich, mit welchen andern Eigenschaften erstere im Zusammenhang steht; man wird vor allem an die Löslichkeit denken. Aus der Tabelle I ergibt sich aber, daß zwischen Ausbildungsform und Löslichkeit keine Beziehung besteht. Magnesium- und Kadmiumhydroxyd einerseits sind ungefähr gleich löslich, während Kobalt- und Nickelhydroxyd eine ähnliche und um mehr als zwei Zehnerpotenzen geringere Löslichkeit haben.

6. Doppelhydroxyde.

Aus Lösungen, die Zink- oder Aluminium- und das Salz eines andern zweiwertigen Metalles enthalten, möglicherweise auch bei andern gemischten Salzlösungen, fällt beim Versetzen mit überschüssiger Lauge nicht ein Gemisch der beiden Hydroxyde aus, sondern ein Doppelhydroxyd (24). Diese Doppelhydroxyde besitzen α-Struktur oder eine Doppelschichten-

struktur, die sich vom C 19-Typ ableitet (Tabelle II und III), u. U. können sich auch kompliziertere Strukturen bilden (vgl. Kolloid-Z. **92**, 261, 262).

Alle in den Tabellen II und III aufgeführten Verbindungen sind hochdispers stark fehlgeordnet, doch treten deutlich individuelle Unterschiede auf.

Nickel-Zink-Doppelhydroxyd bildet sich stets beim Fällen einer gemischten Lösung von Nickel- und Zinksalz. Seine Zusammensetzung ist schwankend, der Zinkhydroxydgehalt kann zwischen 25—65 Proz. liegen. Die frisch hergestellten Präparate geben nur die Reflexe 100, 110 und schwach 200, der Schichtenabstand ist also schwankend (Fig. 7a). Beim Fällen bei erhöhter Temperatur erhaltene oder durch Lagern unter der Mutterlauge gealterte Präparate zeigen auch noch Basisreflexe, wenn auch ziemlich stark verbreitert (Fig. 7b). Aus den Atomabständen in den geordneten Schichten ist zu schließen,

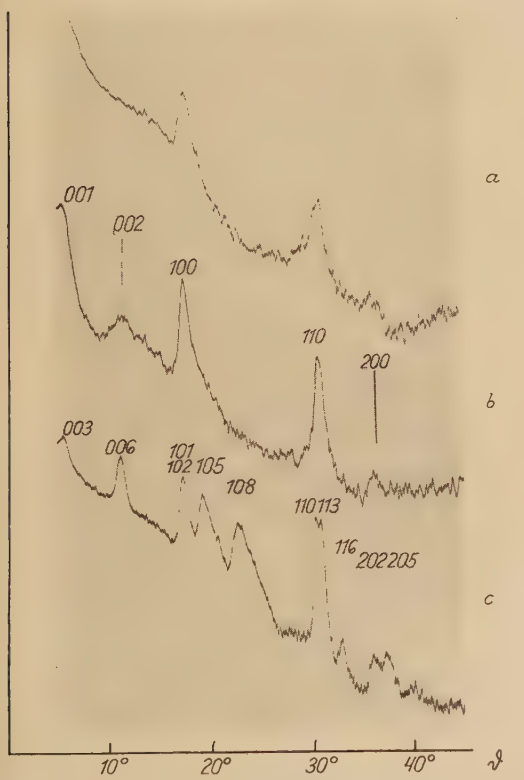


Fig. 7. a) Nickel—Zink-Doppelhydroxyd, frischgefällt (starke Untergrundschwärzung bei kleinem Ablenkungswinkel, Andeutung von Basisreflexen). b) Nickel—Zink-Doppelhydroxyd, gealtert (stark verbreiterte Basisreflexe). c) Magnesium—Aluminium-Doppelhydroxyd (starke diffuse Untergrundschwärzung bei kleinen Ablenkungswinkeln).

daß sie zur Hauptsache aus Nickelhydroxyd bestehen, die ungeordneten Zwischenschichten das Zinkhydroxyd enthalten. Die wechselnde Zusammensetzung kann einerseits darauf zurückgeführt werden, daß ein Teil der Nickelionen der Hauptschichten durch Zinkionen ersetzt sein können, anderseits ist vor allem bei den Präparaten mit schwankendem Schichtenabstand möglicherweise der Hydroxydgehalt der Zwischenschichten nicht ganz konstant.

Das Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd konnte nur in weniger vollkommen geordneter Form mit schwankendem Schichtenabstand erhalten werden. Dabei werden zwei verschiedene Formen beobachtet, eine blaue und eine rosafarbige, beide geben ein genau gleiches Röntgendiagramm mit den Reflexen 100, 110 und ganz schwach 200. Die blaue Form entsteht beim Fällen und wandelt sich beim Altern in wenigen Stunden in die rosafarbige um.

Nach den kürzlich aufgedeckten Zusammenhängen zwischen Farbe und Konstitution bei den Verbindungen des zweiwertigen Kobalts (30) ist die Erscheinung so zu deuten, daß bei der blauen Verbindung die Zwischenschicht aus amorphem Kobalt-, die Hauptschicht zur Hauptsache aus geordnetem Zinkhydroxyd besteht, der Verbindung demnach die Formel

$$[4\,(Zn, Co)(OH)_2 < \equiv\equiv > Co(OH)_2]$$

zukommt. Beim Altern wird das Kobalt der Zwischenschicht gegen Zink der Hauptschicht ausgetauscht und der rosafarbigen Form entspricht dann die Formel

$$[4\,(Co, Zn)(OH)_2 < \equiv\equiv > Zn(OH)_2].$$

Ein ähnliches Doppelhydroxyd mit α-Struktur wird auch erhalten, wenn eine gemischte Lösung von Magnesium- und Zinksalz mit Lauge gefällt wird. Auch dieses scheint stets einen schwankenden Schichtenabstand zu besitzen. Aus dem Atomabstand in den geordneten Hauptschichten (Tabelle II) läßt sich schließen, daß diese das Magnesium- und die ungeordneten Zwischenschichten das Zinkhydroxyd enthalten. Es ist anzunehmen, daß auch bei weitern Kombinationen derartige Doppelhydroxyde auftreten, doch sind hierüber noch keine Versuche ausgeführt worden.

Die Doppelhydroxyde zwei- und dreiwertiger Metalle besitzen, soweit bis jetzt untersucht, eine Doppelschichtenstruktur, die sich vom C 19-Typ ableiten läßt (vgl. Tabelle III). Als einen typischen Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das grüne Kobalthydroxyd schon eingehend besprochen worden.

Auch das Magnesium-Aluminiumhydroxyd ist etwas näher untersucht. Es entsteht, wenn eine Magnesiumsalzlösung, die etwa 20 bis 40 Molprozent Aluminiumsalz enthält, mit Natronlauge gefällt wird. Es bildet sich aber auch beim Umsetzen von Magnesiumoxyd in einer entsprechenden Menge von verdünnter Aluminiumchloridlösung. Möglicherweise wird dabei ein Teil der Hydroxylionen durch Chlorionen ersetzt.

Die Röntgendiagramme, vor allem bei etwas gealterten Präparaten, zeigen nur ganz wenig verbreiterte Prismen- und Basisreflexe. Erstere sind auch bei höherer Ordnung nur wenig abgeschwächt. Dagegen sind die Pyramidenreflexe höherer Ordnung stark verbreitert und abgeschwächt, die Teilchen besitzen demnach ausgesprochene „Arnfelt-Struktur" (Fig. 7c).

In ähnlicher Weise können durch Fällen entsprechender Lösungen mit Lauge, Kobalt-Aluminium- und Nickel-Aluminium-Doppelhydroxyde hergestellt werden. Beide sind hochdispers, laminar ausgebildet und stark fehlgeordnet, vor allem die Nickelverbindung.

II. Basische Salze mit Einfachschichtengitter.

1. Allgemeines.

Wie aus den Tabellen IV bis VI zu ersehen ist, werden bei allen hier untersuchten Metallen basische Salze mit Einfachschichtengitter beobachtet. Weiter wurden solche festgestellt, aber noch nicht näher untersucht bei Eisen und Mangan. Aus verständlichen Gründen treten sie besonders leicht bei den Halogeniden auf. Untersuchungen, die noch im Gange sind und deshalb hier nicht besprochen werden, haben ergeben, daß die basischen Fluoride solche Strukturen bevorzugen. Nebstdem bilden sie sich aber beim Nickel und Kobalt, auch beim Nitrat.

Beim Magnesium konnte bis dahin nur ein basisches Chlorid mit dieser Struktur und nur auf trockenem Wege durch thermische Zersetzung eines Hydrates erhalten werden und beim Zink entsteht ein entsprechendes basisches Chlorid nur in hochkonzentrierten Lösungen und setzt sich in verdünnteren sofort zu einem basischen Salz mit Doppelschichtenstruktur um. Bei den übrigen Metallen sind die basischen Halogenide mit Einfachschichtengitter bis zu kleinen Konzentrationen beständiger als diejenigen mit Doppelschichtenstruktur, und zwar scheint dies auch für Mangan und Eisen zuzutreffen. Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich vorläufig kein deutlicher Zusammenhang zwischen Stabilität der Einfachschichtenstruktur der basischen Salze und andern Eigenschaften der betreffenden Elemente ergibt wie etwa dem Ionenradius.

Die basischen Salze mit Einfachschichtengitter bilden sich häufig nur langsam über instabile Zwischenverbindung und sind dann meistens gröber kristallin, wenig laminar ausgebildet und wenig fehlgeordnet. Dies trifft vor allem für solche mit komplizierterem Bau zu, während bei den sich vielfach rasch bildenden Verbindungen mit C 6- oder C 19-Typ laminardisperse und stark fehlgeordnete Formen auftreten.

2. Basische Magnesium- und Zinksalze.

Da das einzige basische Magnesiumsalz dieser Gruppe, das bis dahin beobachtet wurde, das basische Magnesiumchlorid VI, durch thermische Zersetzung eines ganz anders gebauten Hydrates bei verhältnismäßig niedriger Temperatur entsteht, ist es hochdispers und fehlgeordnet, wie dies bei ähnlich gebildeten, kompaktdispersen Stoffen meistens der Fall ist.

Das basische Zinkchlorid I scheidet sich stets langsam aus konzentrierter Lösung in Individuen von mikroskopischer Größe aus, die meistens somatoide Formen besitzen. Dagegen zeigt ein kürzlich durch unvollständiges Fällen von Zinkfluorid mit Natronlauge erhaltenes basisches Zinkfluorid stark laminardispersen Bau und gibt Röntgendiagramme, die nur 001- und hk0-Reflexe enthalten.

3. Basische Nickelsalze.

Die basischen Nickelhalogenide mit Einfachschichtengitter (C 6- und C 19-Typ, Tabelle IV und V) entstehen stets langsam bei höherer Temperatur und aus verhältnismäßig konzentrierter Lösung. Trotzdem sind sie stets dispers, bei den im Einschmelzrohr bei 200° hergestellten Präparaten sind die Debye-Scherrer-Ringe scharf, bei den bei 100° hergestellten zeigen sie schon eine deutliche Verbreiterung, vornehmlich die Basis- und Pyramidenreflexe. Man erhält also selbst unter diesen für eine Kristallisation sehr günstigen Bedingungen laminardisperse Teilchen. Nebstdem zeigen diese basischen Nickelhalogenide auch mehr oder weniger ausgeprägte allgemeine Fehlordnung, die sich in der Abschwächung der Reflexe höherer Ordnung äußert. Besonders deutlich ist dies bei den chloridreichen Präparaten des basischen Chlorids II der Fall.

Von den basischen Nickelnitraten besitzen II und III Einfachschichtengitter, beide haben eine sehr ähnliche Struktur. III gehört zum C 6-Typ und II unterscheidet sich von ihm nur durch das Auftreten von Überstrukturlinien, d. h. die Nitrationen sind nicht mehr statistisch verteilt wie bei III. II bildet sich stets nur langsam in konzertrierter Lösung, es ist deshalb gröber dispers und wenig fehlgeordnet. III dagegen zeigt stets eine ausgeprägte Sekundärstruktur, die sich in weiten Grenzen und in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen ändern läßt.

Die Röntgendiagramme junger Präparate (IIIa) zeigen neben sehr stark verbreiterten Basis- nur Prismenreflexe, bei denen — besonders ausgeprägt bei 100 — die Intensität nach größern Ablenkungswinkeln hin allmählich abfällt, wie dies für Kreuzgitterinterferenzen charakteristisch ist (vgl. Abb. 8a). Es liegen hier Teilchen vor, bei denen die Schichten parallel gegeneinander verschoben sind und bei denen nur sehr dünne Pakete einen konstanten Schichtenabstand besitzen.

Beim Altern bei erhöhter Temperatur und unter einer Lösung geeigneter Zusammensetzung werden zunächst die Basisreflexe schärfer und intensiver, dann treten Pyramidenflächen auf, sie sind zuerst sehr stark verbreitert und werden erst allmählich schärfer (vgl. Fig. 8b), sie bleiben aber stets beträchtlich weniger scharf als die Basis- und Prismenreflexe (Fig. 8c). Unter verdünnterer Lösung oder bei tieferer Temperatur bleibt der Ordnungsprozeß auf einer Stufe stehen, bei der die Pyramidenreflexe noch stark verbreitert sind.

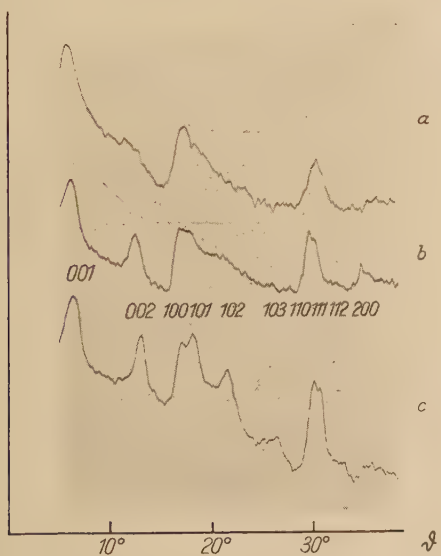


Fig. 8. a) Basisches Nickelnitrat IIIa. b) Basisches Nickelnitrat, Übergangsstufe IIIa zu III. c) Basisches Nickelnitrat III.

Dieses basische Nickelnitrat zeigt also stets „Arnfelt-Struktur", und es lassen sich alle Übergänge von Teilchen mit fast nur molekularer Dicke der Schichtenpakete und geringer Teilchendicke bis zu solchen mit nur wenig gestörtem Gitterbau herstellen, zudem können die erstern in die letztern übergeführt werden. Dabei werden zuerst die Bezirke mit konstantem Schichtenabstand größer und dann verschieben sich die Schichten parallel in die normale Lage.

Der Grad der Fehlordnung steht weiter in engem Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Präparate. Der Hydroxydgehalt schwankt zwischen den Grenzen 7,5—3,8 Mole Hydroxyd auf ein Nitrat (vgl. Tabelle. V) und der Wassergehalt der über Kalziumchlorid getrockneten Präparate zwischen ungefähr 9 und 2,5 Mole Wasser auf ein Nitrat, dabei enthalten die hydroxydreichen Präparate mehrWasser. Nach Kolloid-Z. **92,** 264 ist dies so zu deuten, daß die beim Ersatz von Nitrationen durch Hydroxylionen entstehenden Hohlräume durch Wasser ausgefüllt werden. Deshalb sind die Gitterdimensionen nur wenig von der Zusammensetzung abhängig. Der Schichtenabstand ist etwas größer bei den wasserreicheren Produkten, und er nimmt etwas ab (ca. 0,25 Å), wenn sie bei höherer Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Die nitratarmen Präparate zeigen die größte Fehlordnung (Präp. IIIa) und mit wachsendem Nitratgehalt nimmt die Ordnung zu (Präp. III). Die nitratreichsten Präparate zeigen schließlich noch Überstrukturlinien, entsprechen also dem basischen Nitrat II.

4. Basische Kobaltsalze.

Von den basischen Kobaltsalzen besitzen die rosafarbigen Halogenide und das rosafarbige Nitrat Einfachschichtenstruktur. Sie bilden sich stets nur langsam beim Altern der grünen basischen Salze z. T. erst bei höherer Temperatur, es wäre deshalb zu erwarten, daß sie gröber kristallin und ohne größere Fehlordnung auftreten würden. Dies trifft aber nur für das Bromid zu, das leicht in größern Individuen erhalten werden kann (17). Das Chlorid dagegen ist, auch wenn es bei hoher Temperatur im Einschmelzrohr gewonnen wird, stets so dispers, daß die Reflexe höherer Ordnung unscharf sind. Dagegen läßt die Intensität der Reflexe auf keine ausgeprägte

Fehlordnung schließen. Das basische Kobaltchlorid besitzt demnach wie die ähnlich gebauten Nickelhalogenide ein sehr geringes Kristallwachstumsvermögen.

Das rosafarbige basische Nitrat, das im C 6-Typ kristallisiert, zeigt eine ähnliche Tendenz zur Bildung von „Arnfelt-Struktur" wie die basischen Nickelnitrate, doch ist die Fehlordnung stets weniger groß. In konzentrierter Lösung rasch gebildet ist die Verbindung hochdispers und die Pyramidenreflexe höherer Ordnung sind sehr stark verbreitert. Bei langsamer Umwandlung des grünen basischen Salzes entstehen garbenförmige doppelbrechende Somatoide. Aber auch diese Individuen von mikroskopischer Sichtbarkeit geben verbreiterte Pyramidenreflexe, sie besitzen also „Arnfelt-Struktur" (Fig. 9).

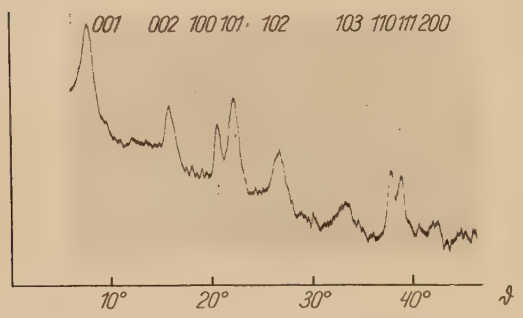


Fig. 9. Rosafarbiges basisches Kobaltnitrat, grobdispers mit „Arnfelt-Struktur".

5. Basische Kadmiumsalze.

Bei den basischen Kadmiumsalzen treten Einfachschichten nur bei den Halogeniden auf. Eingehend untersucht sind die Chloride und Bromide, eine ähnliche Struktur ist aber auch bei einem basischen Fluorid und Jodid festgestellt.

Die basischen Chloride I und IV bilden sich stets nur langsam, sind deshalb gröber dispers und können u. U. auch in größern Einzelkristallen erhalten werden. Die Reflexe der Röntgendiagramme sind bis zu großen Ablenkungswinkeln intensiv, die Gitter zeigen also keine wesentliche Fehlordnung.

Das basische Chlorid III (C 6-Typ, Tabelle IV) entsteht stets als erstes Fällungsprodukt beim Versetzen einer Kadmiumchloridlösung mit Lauge und zeigt je nach der Herstellung beträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung und im Ordnungsgrad, wobei sich drei besondere Typen, a—c, abgrenzen lassen (20, 23).

IIIa entsteht beim Versetzen einer verdünnten Lösung mit wenig Natronlauge. Es ist verhältnismäßig chloridreich und gibt ein Röntgendiagramm, das nur schwach verbreiterte Basis- und Prismenreflexe aufweist. Es liegen also Teilchen mit konstantem Schichtenabstand, aber starker Parellelverschiebung der Schichten vor.

Fügt man zu einer Kadmiumchloridlösung gerade so viel Lauge, daß die Fällung vollständig ist, dann entsteht IIIb, dessen Röntgendiagramm sämtliche zu erwartenden Reflexe aufweist, allerdings sind diejenigen höherer Ordnung abgeschwächt. Ferner sind die Pyramidenreflexe schwach verbreitert, die Teilchen besitzen demnach „Arnfelt-Struktur". Unter Einhaltung entsprechender Fällungsbedingungen lassen sich Übergangsstufen zwischen den Formen a und b erhalten. Bei diesen sind die Pyramidenreflexe nicht wesentlich stärker verbreitert als bei der Form b, sie sind aber weniger intensiv. Es ist dies wahrscheinlich so zu deuten, daß neben Bezirken mit Verschiebung ganzer Schichtenpakete auch Bezirke vorliegen, bei denen einzelne Schichten verschoben sind (Fig. 1c).

Es ist von Interesse, daß der Übergang der Form a in die Form b von einer Abnahme des Chloridgehaltes begleitet ist. Die Fehlordnung des Gitters steht also hier, ähnlich wie bei den basischen Nickelnitraten, in enger Beziehung zur Zusammensetzung, ein größerer Gehalt an Chlorionen ruft eine stärkere Verschiebung der Schichten hervor.

Bei noch weiterem Ersatz von Chlor- durch Hydroxylionen entsteht die Form IIIc, die sich von b durch das Auftreten von Überstrukturlinien unterscheidet. Auch bei dieser sind die Pyramidenreflexe ganz schwach verbreitert.

Als basisches Chlorid V wurde die Kristallart bezeichnet, die ebenfalls den C 6-Typ besitzt, aber ein kleineres c aufweist als III und die kontinuierlich in Kadmiumhydroxyd übergeht. Sie bildet sich stets aus III beim Zufügen einer entsprechenden Laugenmenge. Auch das basische Chlorid II mit C 19-Typ entsteht vorwiegend sekundär aus III. Beide geben Röntgendiagramme mit fast scharfen Linien. Dafür sind aber gleich wie bei III die Reflexe höherer Ordnung abgeschwächt. Alle drei basischen Chloride mit statistischer Verteilung der Hydroxyl- und Chlorionen haben demnach ein Gitter mit „aufgerauhten" Gitterebenen, wie dies bei Mischkristallen häufig beobachtet wird.

Bei den basischen Kadmiumbromiden existiert eine noch größere Zahl von Kristall-

arten als bei den basischen Chloriden. Die meisten können in größern Einzelindividuen erhalten werden, aber auch diese geben stets Röntgendiagramme mit starker Abschwächung der Intensitäten der Reflexe mit zunehmender Ordnung.

Die Kristallarten mit C 6- und C 19-Struktur treten stets hochdispers auf. Die erstere ist sehr unbeständig und konnte bis jetzt nur beim Fällen von verdünnter Kadmiumbromidlösung mit Ammoniak erhalten werden. Sie ist immer sehr unvollständig gebaut; die Röntgendiagramme zeigen nur 00*l*- und hk0- z. T. auch noch 101- und 111-Reflexe, sämtliche nur wenig verbreitert. Dieses basische Kadmiumbromid tritt demnach nur in einer der Form a des basischen Kadmiumchlorids III entsprechenden Ausbildung auf. Beim Altern findet keine Ausheilung des Gitters statt, sondern ein Übergang in das basische Salz mit C 19-Struktur.

Beim Fällen von verdünnter Kadmiumbromidlösung mit Natronlauge wurde als erstes Fällungsprodukt stets nur das basische Salz mit C 19-Struktur erhalten. Es ist bemerkenswert, daß ein so geringfügiger Unterschied in den Fällungsbedingungen wie der Ersatz von Ammoniak durch Natronlauge einen Unterschied im Gittertyp des Niederschlages bewirken kann. Möglicherweise bildet sich auch mit Natronlauge zuerst die Verbindung mit C 6-Struktur, wandelt sich aber so rasch um, daß sie nicht festgestellt werden kann, während diese Umwandlung in ammonsalzhaltiger Lösung etwas langsamer erfolgt.

Die Verbindung mit C 19-Struktur ist stets vollständiger gebaut, doch zeigen auch bei dieser junge Präparate eine besonders ausgeprägte Abschwächung der Pyramidenreflexe mit zunehmendem *l*.

III. Basische Salze mit Doppelschichtengitter.

1. Allgemeines.

Wie aus den Tabellen VII—IX zu ersehen ist, sind es vor allem die basischen Salze von Nickel, Kobalt und Zink, die in Doppelschichtengittern auftreten. Beim Kadmium ist diese Art von Struktur für ein basisches Nitrat sichergestellt, für ein basisches Sulfat sehr wahrscheinlich. Die basischen Magnesiumchloride besitzen, wie schon erwähnt, meistens einen etwas komplizierteren Bau, doch ist wenigstens für eines ein Doppelschichtengitter wahrscheinlich, und gleiches gilt für ein basisches Sulfat.

Auch bei dieser Gruppe von Verbindungen bilden sich diejenigen mit komplizierterer Struktur meistens nur langsam und häufig über instabile Zwischenstufen. Sie treten deshalb öfters in größeren Einzelindividuen auf und besitzen dann ein weitgehend vollkommenes Gitter. In den Fällen, wo sie rasch entstehen, sind sie hochdispers, die Reflexe, soweit sie von den Prismenflächen des Hydroxydgerüstes herrühren, die sog. „Hydroxydringe" sind auch bei den höheren Ordnungen intensiv, dagegen sind die Pyramidenreflexe, vor allem diejenigen höherer Ordnung, bei dieser Bildungsform abgeschwächt oder fehlen ganz. Diese Erscheinung wurde fast bei allen in der Tabelle IX zusammengestellten Verbindungen beobachtet. Sie ist wohl so zu deuten, daß bei den Hauptschichten die Gitterpunkte regelmäßig besetzt sind, die Zwischenschichten dagegen mehr oder weniger stark fehlgeordnet sind. Eine besonders große Mannigfaltigkeit von Bildungsformen verschiedenen Ordnungsgrades wurde beim blauen basischen Kobaltsulfat beobachtet (51).

Laminardisperse Formen mit ausgesprochener Sekundärstruktur findet man auch hier hauptsächlich bei den Strukturen, die sich vom C 6- oder vom C 19-Typ ableiten. Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse bei den basischen Kobaltsalzen, denen sich die Nickelsalze anschließen. Die basischen Zinksalze dagegen zeigen eine größere Tendenz, Doppelschichtenstrukturen mit komplizierterem Bau zu bilden.

2. Basische Kobaltsalze.

Das grüne basische Chlorid und Bromid besitzen beide eine Doppelschichtenstruktur, die sich vom C 19-Typ ableitet. Sie werden beide leicht erhalten, wenn verdünnte Chlorid- bzw. Bromidlösung mit Lauge unvollständig gefällt wird. Auch bei gleicher Herstellung zeigen die beiden Verbindungen einen beträchtlichen Unterschied in der Ausbildungsform.

Frischgefälltes basisches Chlorid gibt ein Röntgendiagramm mit verbreiterten Basis- und Pyramidenreflexen und abnehmender Intensität bei steigendem *l*, die Prismenreflexe sind wesentlich schärfer (Fig. 10b). Die Teilchen sind ausgesprochen laminardispers und nebstdem fehlgeordnet. Beim Altern findet eine rasche Teilchenvergröberung und Ausheilung des Gitters statt. Die Teilchen bleiben aber laminar ausgebildet (Fig. 10c). Da sich das grüne basische Chlorid verhältnismäßig leicht in das rosafarbige umwandelt, gelingt es in keiner Weise, gröberkristalline Formen zu erhalten.

Das basische Bromid fällt in einer Form aus, die stärker laminardispers und fehlgeordnet ist

und einen größeren Anteil an amorphen Beimengungen enthält (Fig. 10a). Die Röntgendiagramme zeigen eine intensive diffuse Schwärzung, die Basisreflexe sind stark verbreitert, und die Pyramidenreflexe mit höherem *l* fehlen. Beim Altern erfolgt nur eine sehr langsame Teilchenvergröberung und Gitterausheilung, und die Teilchen bleiben auch bei sehr langer Alterung wesentlich stärker laminardispers und unvollständig geordnet als beim basischen Chlorid.

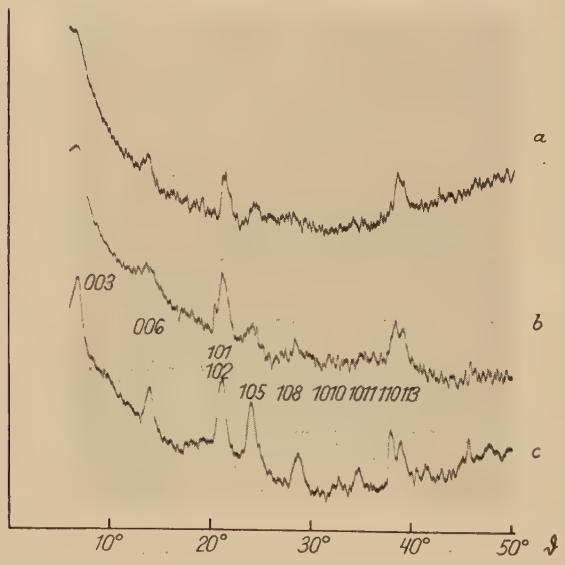


Fig. 10. a) Grünes basisches Kobaltbromid, frischgefällt (starke Untergrundschwärzung, geringe Intensität der Reflexe). b) Grünes basisches Kobaltchlorid, frischgefällt (Reflexe intensiver als bei a)]. c) Dasselbe gealtert.

Bei langsamer Hydrolyse von Kobaltbromidlösung geeigneter Konzentration gelingt es, das grüne basische Salz in Form von mikroskopisch sichtbaren dünnen, sechseckigen Kristallblättchen zu erhalten. Auch bei dieser Bildungsform, die ganz scharfe Reflexe gibt, zeigt die Intensität der Pyramidenreflexe mit zunehmendem *l* einen beträchtlichen Abfall (52), wie sich aus der im Zusammenhang mit der Strukturbestimmung durchgeführten Intensitätsberechnung ergibt. Es ist dies wohl auf eine geringe Verschiebung der Schichten zurückzuführen (Fig. 1d).

Ähnlich wie beim α-Kobalthydroxyd wird das Kobalt der Zwischenschicht der basischen Halogenide durch molekularen Sauerstoff oxydiert. Die Reaktion erfolgt wie dort streng topochemisch unter vollständiger Erhaltung der Struktur und unter geringer Verkürzung des Abstandes *a* in den Hauptschichten, also einphasig. Die Oxydation ist langsamer als beim Hydroxyd, besonders beim Chlorid. Bei diesem scheint auch nicht der gesamte Kobaltgehalt der Zwischenschichten oxydiert zu werden, sondern nur etwa 75 Proz., während beim Bromid die Oxydation der Zwischenschicht nach ungefähr 3 Tagen beendet ist. Diese verschieden leichte Oxydierbarkeit äußert sich auch in der mit der Oxydation verknüpften Farbveränderung. Die Farbe des Chlorids geht dabei von blaugrün in ein reines hellgrün über, diejenige des Bromids über hellgrün in olivgrün. Diese basischen Salze mit zwei- und dreiwertigem Kobalt sind dem grünen Hydroxyd und den Doppelhydroxyden mit zwei- und dreiwertigen Metallen an die Seite zu stellen.

Das grüne basische Kobaltnitrat hat eine ausgesprochene Tendenz in Formen aufzutreten, deren Röntgendiagramme nur Basis- und Prismenreflexe aufweisen. Die letzteren zeigen den für Kreuzgitterinterferenzen charakteristischen Abfall der Intensität auf der äußeren Seite der Linien. Die Struktur dieser basischen Kobaltnitrate ist demnach ganz ähnlich derjenigen der Nickelzink-Doppelhydroxyde, und sie lassen sich vom C 6-Typ ableiten (Tabelle VII), wenn auch eine einwandfreie Zuordnung infolge des Fehlens von Pyramidenreflexen nicht möglich ist.

Bei jungen Präparaten sind die Linien verbreitert, und zwar die 001 stärker als die hk0, die Teilchen sind demnach ausgesprochen laminardispers (Fig. 11a). Beim Altern werden die Reflexe zunächst intensiver und schärfer (Fig. 11b). Bei längerem Lagern unter der Mutterlauge bilden sich sehr kleine, längliche Somatoide, die je nach den Entstehungsbedingungen ebenfalls nur Basis- und Prismen-, oder dann auch noch einige schwache Pyramidenreflexe aufweisen; sämtliche Linien sind scharf. Auch diese recht grobdispersen Formen des basischen Kobaltnitrats besitzen also ein sehr unvollkommenes Gitter. Im ersteren Fall sind, wie bei den frischgefällten Formen, geordnete Hydroxydschichten, aber von wesentlich größerer Ausdehnung mit genau konstantem Abstand, aber parallel gegeneinander verschoben und mit unvollkommen geordneten Zwischenschichten, zu diesen Somatoiden zusammengelagert.

Das Auftreten von schwachen Pyramidenreflexen bei gewissen Formen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Parallelverschiebung der Schichten nur sehr klein und die Ordnung in den Zwischenschichten vollkommener ist, daß also eine Fehlordnung vorliegt, wie sie nach dem vorhergehenden Abschnitt bei basischen Salzen, die ein kompliziertes Gitter besitzen, bei rascher Herstellung auftreten. Auffallend ist, daß das grüne basische Nitrat nie in einer

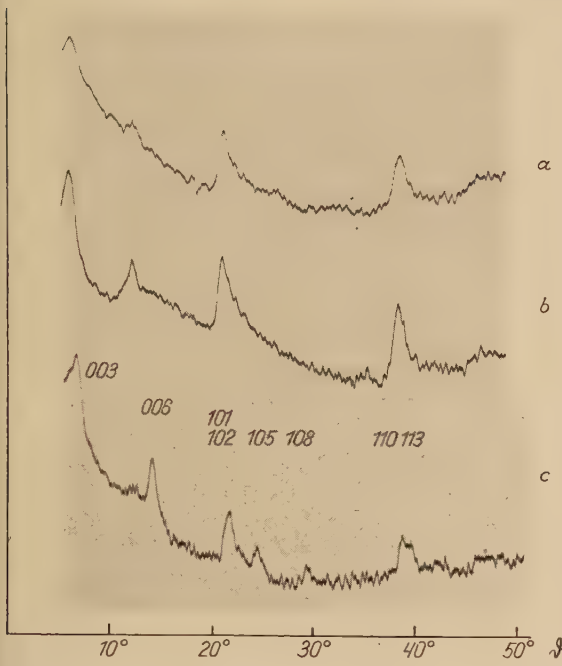


Fig. 11. a) Grünes basisches Kobaltnitrat, frischgefällt. b) Dasselbe gealtert. c) 2—3wertiges basisches Kobaltnitrat.

Form mit vollkommen ausgebildetem Gitter erhalten werden konnte.

Die geringe Intensität scharfer Pyramidenreflexe wurde seinerzeit (42) auch durch die Annahme gedeutet, daß die Somatoide aus Bezirken mit vollkommen ausgebildetem Gitter bestehen und solchen mit starker Parallelverschiebung der Schichten. Es würde dann eine Art von Sekundärstruktur vorliegen, wie sie Boas (66) für deformierte Metalle erörtert hat (vgl. Fig. 1c). Die erste Erklärungsart scheint aber aus chemischen Gründen eine größere Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Das grüne basische Kobaltnitrat wird wie die beiden grünen basischen Halogenide durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert. Dabei verändert sich die Farbe von blaugrün über ein reines hellgrün in braungrün. Es wird ebenfalls nur das Kobalt der Zwischenschichten, d. h. nur 20 Proz. des Gesamtkobalts oxydiert. Die Oxydation verläuft streng topochemisch und in einer ersten Stufe, d. h. bis etwa die Hälfte des oxydierbaren Kobalts reagiert hat, einphasig. Dabei findet nur eine geringe Verkürzung des Abstandes *a* der Hydroxydschichten statt. Bei weiterer Sauerstoffaufnahme tritt ein Teil des Kobaltnitrats aus den Zwischenschichten aus und der Schichtenabstand verringert sich sprunghaft um ungefähr 1,2 Å. Weiter verschieben sich die Hydroxydschichten zu rhomboedrischer Anordnung wie beim C 19-Typ (Fig. 11c). Nach beendeter Oxydation liegt eine Verbindung vor, die, wie in Tabelle VIII angegeben, zwei- und dreiwertiges Kobalt enthält und die Zusammensetzung

$$[4\ Co(OH)_2 \rightleftarrows 1\ CoO(NO_3)]$$

und die gleiche Struktur wie die basischen Halogenide besitzt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation erfolgt, und die Ausbildungsform des Endproduktes sind stark von der Form des Ausgangsmaterials abhängig. Frischgefällte Niederschläge oxydieren sich sehr rasch im Laufe weniger Stunden und geben ein hochdisperses Endprodukt. Die Pyramidenreflexe sind stärker verbreitert als die übrigen Reflexe und zeigen einen raschen Abfall mit steigendem *l*. Gealtertes basisches Nitrat oxydiert sich sehr viel langsamer. Das Oxydationsprodukt gibt ein Röntgendiagramm mit annähernd scharfen Linien, doch zeigen die Pyramidenreflexe mit steigendem *l* eine starke Abschwächung der Intensität, so daß diejenigen höherer Ordnung fehlen (Fig. 11c). Demnach behalten die Schichten bei dem zweiphasigen Übergang in die rhomboedrische Form ihre Ausdehnung, doch findet kein vollständiges Zurechtrücken statt.

Das blaue basische Kobaltsulfat tritt in sehr verschiedenen Bildungsformen auf, die sich durch ihren Ordnungsgrad stark voneinander unterscheiden. Durch Fällen von verdünnter Kobaltsulfatlösung mit Natronlauge hergestellt, zeigen die Röntgendiagramme neben den verbreiterten Basisreflexen I. und ganz schwach auch II. Ordnung nur noch die hk0 verhältnismäßig scharf, aber mit dem charakteristischen Intensitätsabfall. Die Struktur ist also gleich wie bei dem analog hergestellten basischen Nitrat, doch ist der Schichtenabstand etwas größer und nicht ganz konstant, sondern vom Trocknungsgrad abhängig. Die Zwischenschichten scheinen Wasser zu enthalten, das unter Verkleinerung des Schichtenabstandes abgegeben werden kann.

Beim Altern findet nur eine sehr langsame und sehr geringfügige Teilchenvergröberung und weitere Ordnung des Gitters statt, letztere daran erkenntlich, daß einige weitere schwache Reflexe auf den Röntgendiagrammen auftreten. Es gelingt aber nicht, auf dem Wege der Alterung ein vollkommener gebautes blaues basisches Sulfat herzustellen. Dies kann nur durch langsame Hydrolyse von Sulfatlösung erreicht werden. Je nach dem Hydrolysierungsmittel, der Konzentration und der Temperatur der Lösung werden dabei sehr verschiedene Formen mit großen Unterschie-

den im Ordnungsgrad erhalten, die sich aber zudem auch durch die Art und Weise der Anordnung der Atome in den Zwischenschichten unterscheiden. Dabei gilt als Regel, daß bei einer bestimmten Temperatur der Ordnungsgrad um so höher ist, je langsamer die Bildung erfolgt; Temperaturerhöhung steigert den Ordnungsgrad ebenfalls. Findet die Bildung bei Gegenwart von Kohlensäure statt, so kann ein Teil der Sulfationen der Zwischenschichten unter Erhaltung der Struktur durch Karbonationen ersetzt werden.

Das rosafarbige basische Sulfat (Tabelle IX) bildet sich aus dem blauen, wenn dieses unter einer Lösung von Kobaltsulfat mittlerer oder höherer Konzentration erwärmt wird, und ist sehr grob dispers; u. U. tritt es in charakteristischen Aggregationsformen auf. Es hat, wie zu erwarten, ein linienreiches Röntgendiagramm.

Beim Erwärmen im Vakuum gibt es sein Kristallwasser ab, dabei ändert sich die Farbe und wird blau. Auf den Röntgendiagrammen verschwindet der größte Teil der schwächeren Linien nach und nach, und die Basisreflexe erfahren eine Verschiebung nach höheren Ablenkungswinkeln (51). Nach neueren Berechnungen läßt sich das Röntgendiagramm der entwässerten Verbindung vollständig indizieren. Diese Indizierung führt zu einer rhomboedrischen Zelle (C 19-Typ), wie bei den grünen, basischen Halogeniden; das entwässerte rosafarbige basische Sulfat besitzt offenbar eine ähnliche Struktur wie diese. Beim Entwässern nimmt demnach einmal der Abstand der Hauptschichten ab, und zwar um etwa 0,9 Å, zudem tritt eine Verschiebung der Atome bzw. Ionen der Zwischenschicht ein, so daß sie nach der Entwässerung weitgehend ungeordnet sind. In der Anordnung der Hauptschichten dagegen tritt keine Änderung ein.

In feuchter Atmosphäre wird wieder Wasser aufgenommen, dabei bleibt aber die Farbe blau. Das Röntgendiagramm zeigt nur noch Basis- und Prismenreflexe und eine weitere Linie, die bei Annahme einer vom C 6-Typ abgeleiteten Struktur als 101 indiziert werden kann. Der Schichtenabstand steigt wieder auf den ursprünglichen Betrag. Die Vergrößerung des Schichtenabstandes ist demnach mit einer Parallelverschiebung der Schichten verknüpft, die zu einer Struktur führt, die sich vom C 6-Typ ableitet (Tabelle VII), wenn auch die Schichten, wie aus dem fast vollständigen Fehlen der Pyramidenreflexe zu schließen ist, noch etwas verschoben sind (Fig. 1b bzw. d).

Die Entwässerung des rosafarbigen Kobaltsulfats führt demnach nicht, wie dies bei thermischer Zersetzung eines festen Stoffes meistens der Fall ist, zu einer kompaktdispersen Pseudomorphose mit regelloser Anordnung der Teilchen. Es entsteht vielmehr eine laminardisperse Struktur besonderer Art, bei der geordnete Schichten von molekularen Dimensionen unterteilt sind von gleich dicken amorphen Zwischenschichten. Dies bedingt, daß die Reaktion nicht ohne weiteres umkehrbar ist, daß beim Wiederwässern vielmehr eine neue, der entwässerten Verbindung ähnliche Struktur entsteht.

3. Basische Nickelsalze.

Die basischen Nickelsalze mit Doppelschichtengitter zeichnen sich durch ein äußerst geringes Kristallisationsvermögen aus und werden deshalb sehr leicht in unvollkommen kristallisierter und laminardisperser Form erhalten.

Beim Fällen von verdünnter Nickelsulfatlösung fällt ein basisches Sulfat aus, das nur ganz schwache und stark verbreiterte Basisreflexe und intensive, aber ebenfalls stark verbreiterte Reflexe 100 und 110 gibt, also ähnlich gebaut ist wie das blaue basische Kobaltsulfat, aber einen noch höheren Dispersitätsgrad besitzt. Auch aus heißer Lösung fällt ein Niederschlag von gleich unvollkommenem Bau aus. Bei längerem Lagern unter der Mutterlauge entstehen grobdisperse basische Sulfate mit komplizierterem Bau, z. T. besitzen sie Doppelschichtengitter, bei andern läßt sich nichts über die Struktur aussagen. Es wurden im ganzen fünf verschiedene Kristallarten mit gut ausgebildetem Gitter erhalten, doch sind diese noch nicht näher untersucht.

Frischgefälltes basisches Chlorid und Bromid geben ein Röntgendiagramm mit etwas schärferen Linien. Obschon die Pyramidenreflexe so stark verbreitert sind, daß sie fast ganz in der Untergrundschwärzung verschwinden, ergibt sich aus den Röntgendiagrammen, daß eine Struktur vorliegt, die sich vom C 19-Typ ableitet (Tabelle VIII). Die Pyramidenreflexe scheinen stärker verbreitert als die Basisreflexe (vgl. Fig. 12a), die hochdispersen und laminar ausgebildeten Teilchen besitzen demnach noch Arnfelt-Struktur.

Innerhalb recht enger Grenzen von Konzentration und Temperatur der überstehenden Lösung erfahren diese Niederschläge beim Altern eine Kornvergröberung und Gitterausheilung. Sie bleiben aber auch bei jahrelangem Altern hochdispers, und die Arnfelt-Struktur verschwindet nicht vollständig (vgl. Fig. 12b).

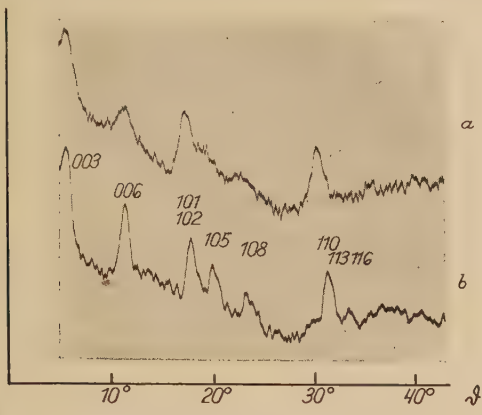


Fig. 12. a) Basisches Nickelnitrat V (die Diagramme von frischgefälltem basischem Nickelchlorid V und Nickelbromid IV sind sehr ähnlich). b) Gealtertes basisches Nickelchlorid V bzw. Nickelbromid IV.

Unter andern Versuchsbedingungen entstehen andere Verbindungen, die z. T. eine Struktur besitzen, die den Doppelschichtengittern nahesteht; sie sind häufig auch hochdispers und unvollkommen gebaut.

Aus verdünnter Nickelnitratlösung fällt mit Lauge zuerst ein basisches Nitrat aus (V), das ein Gitter besitzt, welches sich ebenfalls vom C 19-Typ ableitet. Es ist demnach isomorph mit dem basischen Kobaltnitrat mit 2- und 3-wertigem Kobalt. Der Bau ist fast ebenso unvollkommen wie bei den frischgefällten basischen Halogeniden (vgl. Fig. 12a). Unter Lösungen mittlerer Konzentration erleidet dieses basische Nitrat bei Raumtemperatur auch bei jahrelangem Lagern gar keine Veränderung.

Unter konzentrierteren Lösungen entsteht bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Jahre grobdisperses, basisches Nitrat mit komplizierterem Doppelschichtengitter (Tabelle IX).

4. Basische Zinksalze.

Die basischen Zinksalze sind befähigt, eine große Zahl verschiedener Verbindungen mit Doppelschichtengitter zu geben. Soweit sie näher untersucht sind, wurden sie in die Tabellen von Teil A aufgenommen. Eine größere Zahl von Verbindungen, die vorläufig nur röntgenographisch identifiziert wurde, ist weggelassen worden, ihre Untersuchung ist im Gange.

Bei mittlerer und höherer Konzentration der Lösung und langsamer Bildung entstehen grobdisperse Formen mit komplizierterem Gitter (Tabelle IX). Rasch gefällt, besonders in verdünnter Lösung, bilden sich laminar disperse Formen, die z. T. charakteristische Fehlordnungen aufweisen. Vor einiger Zeit wurden vorläufige Versuche über die Bildung und Alterung dieser Formen mitgeteilt (53). Durch eine eingehendere Arbeit, die noch nicht ganz abgeschlossen ist, sind die früher gemachten Beobachtungen im wesentlichen bestätigt worden, in einigen Punkten dagegen sind sie zu berichtigen. In den folgenden Ausführungen sind die wichtigsten Ergebnisse über diese Verbindungen nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen zusammengefaßt.

Fällt man ungefähr 0,1-mol Zinkchloridlösung mit wenig verdünnter Natronlauge, so bildet sich zuerst ein hochbasisches Salz (IV) mit einem Doppelschichtengitter, das vom C 19-Typ abgeleitet werden kann (Tabelle VIII). Diese Verbindung ist allerdings nicht leicht rein zu erhalten, und so erklärt es sich, daß sie früher nicht beobachtet wurde (2 und 53). Ein kleiner Gehalt von Karbonat oder Silikat in der Natronlauge bewirkt, daß an ihrer Stelle α-Zinkhydroxyd auftritt (54). Wird sie ungenügend gewaschen, so bildet sich beim Trocknen basisches Chlorid II.

Die Struktur des hochbasischen Zinkchlorids IV ist mit derjenigen von basischem Chlorid II (Tabelle IX, in (53) als I bezeichnet) sehr nahe verwandt, und die Röntgendiagramme von IV unterscheiden sich von denjenigen von II durch das Fehlen einer größeren Zahl von Linien, was durch die Annahme gedeutet werden kann, daß in beiden die Anordnung der Hauptschichten die gleiche ist, bei IV die Zwischenschichten ungeordnet, bei II dagegen geordnet sind. Auf den Röntgendiagrammen der Präparate von IV treten häufig einige wenige „Überstrukturlinien" von II mit kleinem Ablenkungswinkel auf, ein Zeichen, daß auch in der Zwischenschicht schon eine gewisse Ordnung herrscht. Sämtliche Linien sind stets schwach verbreitert, besonders die Basis- und Pyramidenreflexe, und die letzteren stark abgeschwächt (Fig. 13a).

Versetzt man Zinkchloridlösung mit etwas mehr Lauge, so daß die Konzentration der Zinkionen in der überstehenden Lösung unter ungefähr 0,05-mol sinkt, so erhält man Präparate, die ein Röntgendiagramm geben, das ähnlich demjenigen ist, wie es seinerzeit (53) dem basischen Chlorid IV zugeschrieben wurde. Charakteristisch für diese Röntgendiagramme ist das Auftreten einer Linie, die einen intensiven Reflex von basischem Chlorid III [früher als II bezeichnet (53)] entspricht, und das fast vollständige Fehlen von Pyramidenreflexen. Zu verschiedenen Zeiten unter scheinbar gleichen Bedingungen her-

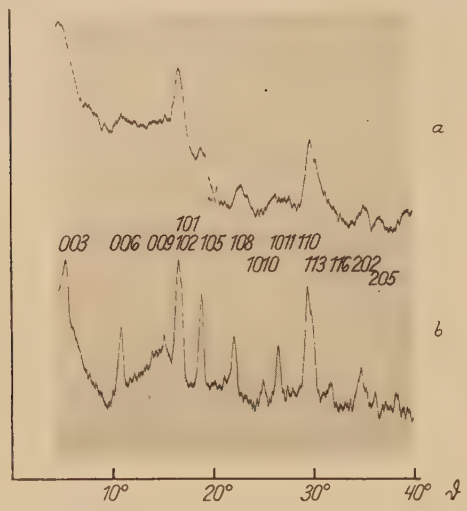


Fig. 13. a) Basisches Zinkchlorid IV. b) Basisches Zinkbromid IV (isomorph mit basischem Zinkchlorid IV, aber stets viel vollkommener kristallisiert).

gestellte Präparate geben nicht genau gleiche Diagramme.

Sinkt schließlich die Konzentration der Zinkionen unter 0,03-mol, so entsteht α-Zinkhydroxyd, und zwar gleichgültig, ob zu einer etwas konzentrierteren Lösung eine entsprechend größere Menge Lauge gegeben wird, oder ob eine stark verdünnte Lösung mit wenig Lauge gefällt wird. Im ersten Falle werden demnach bei Abnahme der Zink- und Chlorionen und einer Zunahme der Hydroxylionen in der Lösung die Chlorionen der Zwischenschichten des zuerst ausgefällten basischen Chlorids IV z. T. durch Hydroxylionen ersetzt, wodurch die rhomboedrische in die α-Struktur übergeführt wird. Als Zwischenstufe treten dabei Präparate auf, die Anteile von sehr unvollkommen geordnetem III enthalten.

Beim Altern wandelt sich das basische Chlorid IV bis zu einer Konzentration der überstehenden Mutterlauge an Zinkionen von ungefähr 0,04-mol in das basische Chlorid II um. Dieses bleibt dabei hochdispers, und die Zwischenschichten bleiben unvollkommen geordnet, wie aus dem Fehlen der Pyramidenreflexe höherer Ordnung zu schließen ist. Die Tatsache, daß bei dieser Umwandlung nur eine geringe Teilchenvergrößerung eintritt, spricht dafür, daß sie einphasig erfolgt, indem unter Erhaltung der Teilchen die Hydroxylionen der Zwischenschichten gegen Chlorionen ausgetauscht werden.

Ist die Konzentration an Zinkchlorid kleiner als ungefähr 0,035 mol, so bildet sich beim Altern das basische Chlorid III[1]), und zwar bis zu einer Konzentration von ungefähr 0,005-mol, in noch verdünnteren Lösungen entsteht Zinkoxyd. Seinerzeit wurde gefunden, daß bei entsprechender Fällung unter diesen sehr verdünnten Lösungen beim Altern an Stelle von III sehr unvollkommen geordnete Produkte entstehen, die als basisches Chlorid IV bezeichnet wurden (53). Als Ursache für ihre Bildung wurde die besondere chemische und morphologische Beschaffenheit der ersten Fällungsprodukte angesehen.

Neue Versuche haben gezeigt, daß solche Präparate mit unvollkommenem Bau beim Altern bei Gegenwart von Kohlensäure entstehen. Sie sind kohlensäurehaltig und sind möglicherweise gemischtbasische Karbonatchloride.

Bei Kohlensäureanschluß entsteht in dem angegebenen Konzentrationsintervall nur das basische Chlorid III. Bemerkenswerterweise bildet es sich auch bei Konzentrationen, bei denen bei rascher Hydrolyse α-Hydroxyd ausfällt. Seine Bildung erfolgt zweiphasig; es ist deshalb stets gröber dispers, u. U. tritt es in sehr kleinen länglichen Somatoiden auf.

Beim Zinkbromid geben auch Niederschläge, die aus Lösungen mittlerer Konzentration (0,2-mol) mit wenig Lauge erhalten werden, das Röntgendiagramm von α-Zinkhydroxyd, trotz eines beträchtlichen Bromidgehaltes. Schon bei einer Konzentration von ungefähr 0,05-mol wandelt sich dieses sehr rasch in amorphes Zinkhydroxyd um.

In konzentrierter Lösung entsteht beim Altern das basische Bromid II [früher als I bezeichnet (53)], bei mittlerer Konzentration bis ungefähr 0,5-mol III[2]) (früher II) und in verdünnten Lösungen IV. Bei einer Konzentration kleiner als 0,05-mol bildet sich Zinkoxyd.

Die basischen Salze II, III und IV wurden nur in Formen erhalten, die scharfe Diagramme gaben. Bei geeigneter Herstellung können II und III in mikrokristalliner Form auftreten, IV dagegen bildet stets einen dispersen und voluminösen Bodenkörper, doch läßt die Schärfe und Intensität der Linien der Röntgendiagramme auf verhältnismäßig vollkommenen Bau der Teilchen schließen (Fig. 13b).

[1]) Chemische Zusammensetzung und Konstitution dieser Verbindung sind noch nicht ganz aufgeklärt, deshalb ist sie nicht in die Tab. IX aufgenommen.

[2]) Vgl. die voranstehende Anmerkung zu bas. Zinkchlorid III.

Die seinerzeit (53) in sehr verdünnten Lösungen erhaltenen unvollkommen gebauten Formen verdanken ihre Entstehung sehr wahrscheinlich der Gegenwart von Kohlensäure und sind möglicherweise gemischtbasische Karbonatbromide.

Aus sehr verdünnter Zinknitratlösung fällt beim Versetzen mit Natronlauge α-Zinkhydroxyd aus. Die aus etwas konzentrierterer Lösung erhaltenen Niederschläge geben Röntgendiagramme, die noch schwache, stark verbreiterte Basisreflexe aufweisen, die einem Schichtenabstand von 9,5 Å entsprechen. Dies und die Zusammensetzung (Tabelle VII) lassen es berechtigt erscheinen, dieses Produkt als ein hochbasisches Nitrat anzusprechen. Es konnte bis jetzt nur in der eben beschriebenen (Fig. 3a), stark laminardispersen und unvollkommen gebauten Form erhalten werden.

Beim Altern unter Zinknitratlösung entstehen basische Nitrate mit Doppelschichtengitter von komplizierterem Bau. Bis jetzt sind zwei solche einwandfrei festgestellt, doch nur eines näher untersucht worden (Tabelle IX).

Die Chemie der basischen Zinksulfate ist noch nicht ganz abgeklärt. Näher untersucht ist bis jetzt nur das in der Tabelle IX aufgeführte $ZnSO_4$,3 $Zn(OH)_2$,4 H_2O. Es besitzt ein Doppelschichtengitter (44); eine Neuberechnung des Schichtenabstandes führt auf einen Wert von 10,5 Å. Beim Entwässern findet eine Umlagerung im Gitter statt, dabei bleiben die Hauptschichten bestehen, dagegen ordnen sich die Zwischenschichten neu. Nebstdem ist noch ein höher basisches Sulfat festgestellt, das ebenfalls ein komplizierteres Doppelschichtengitter besitzt (12).

Basische Zinksulfate, die sich in einfacher Weise vom C 6- oder C 19-Typ ableiten lassen, wurden nicht beobachtet. Beim Versetzen von verdünnter Zinksulfatlösung mit wenig Natronlauge fällt von vornherein das zuerst erwähnte basische Sulfat aus. Die voluminösen Niederschläge geben ein Röntgendiagramm mit schwacher Linienverbreiterung. Nebstdem ist charakteristisch, daß zwar die Prismenreflexe, vor allem die „Hydroxydringe", bis zu höheren Ordnungen intensiv sind, die Pyramidenreflexe dagegen mit zunehmender Ordnung einen raschen Intensitätsabfall erleiden und ganz verschwinden. Beim Altern findet eine Teilchenvergröberung und geringe Gitterausheilung statt. Aber auch bei gealterten Präparaten oder Präparaten, die durch langsame Hydrolyse von Zinksulfatlösung mit Zinkoxyd oder Harnstoff erhalten wurden, sind die Pyramidenreflexe im Vergleich zu den Prismenreflexen stark abgeschwächt. Diese schon früher erwähnte Erscheinung, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Hauptschichten vollkommener geordnet sind als die Zwischenschichten, tritt demnach beim basischen Zinksulfat ganz besonders deutlich hervor.

Basische Salze mit Doppelschichtengittern sind auch bei zweiwertigem Eisen und Mangan beobachtet worden, hauptsächlich bei den Sulfaten. Die Halogenide dieser Metalle dagegen neigen zur Bildung von Einfachschichtenstrukturen. Diese Verbindungen sind aber noch nicht näher bearbeitet, ebensowenig wie die basischen Doppelsalze. Gegenwaärtig werden die auch zu dieser Stoffklasse gehörenden dunkelgrünen basischen Verbindungen von 2—3-wertigem Eisen eingehend untersucht.

C. Zusammenfassung.

1. Es wird in der Einleitung darauf hingewiesen, daß die Röntgenspektrographie der Hydrolysenprodukte der Salze zweiwertiger Metalle — nämlich der Hydroxyde und festen basischen Salze — gestattet, die allgemeinen Vorstellungen über den Aufbau gelförmiger Substanzen zu erweitern. Sie vermag Aufschluß zu geben über die „Sekundärstruktur der Primärteilchen", d. h. über Größe, Form und Besonderheiten des Gitteraufbaus, nicht aber über die Art der Zusammenlagerung der Teilchen. Es werden die Hydroxyde und basischen Salze folgender Metalle behandelt: Magnesium, Zink, Kadmium, Nickel und Kobalt.

2. Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für verschiedene basische Salze und für basische Salze und Hydroxyde werden mitgeteilt.

3. Die chemische Zusammensetzung der Hydroxyde entspricht der Formel $Me(OH)_2$; die basischen Salze besitzen häufig eine einfach stöchiometrische Zusammensetzung, das Verhältnis Salz zu Hydroxyd kann aber auch in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen schwanken; bei hochdispersen Formen ist die Zusammensetzung u. U. nicht einwandfrei zu ermitteln als Folge leichter Zusetzlichkeit, „Mitfällung" oder „Mischkörperbildung".

4. Die stabilen Formen der Hydroxyde der oben erwähnten Metalle, mit Ausnahme des Zinks, kristallisieren im C 6-Typ, besitzen demnach ein „Einfachschichtengitter". Einige treten nebstdem in einer instabilen Modifikation, der α-Form auf. Sie entspricht einem „Doppelschichtengitter", bei dem Hauptschichten vom Bau wie beim C 6-Typ unterteilt sind von

Zwischenschichten molekularer Dicke von amorphem Hydroxyd. Die Hauptschichten sind gegeneinander verschoben und besitzen häufig keinen konstanten Abstand. Die α-Form entspricht einer Zwischenstufe zwischen dem kristallisierten und amorphen Zustand.

Die aus Lösungen zweier Schwermetallsalze häufig ausfallenden Doppelhydroxyde besitzen ebenfalls eine Struktur wie die α-Form oder ein Doppelschichtengitter, das vom C 19-Typ abgeleitet werden kann. Die bis dahin beobachteten α-Hydroxyde und Doppelhydroxyde und deren Gitterdimensionen werden tabellarisch zusammengestellt.

5. Die festen basischen Salze dieser Metalle treten häufig ebenfalls in Strukturen auf, die als „Einfach-" oder „Doppelschichtengitter" bezeichnet werden können.

Bei den Einfachschichtenstrukturen sind u. U. die Hydroxyl- und die Anionen statistisch verteilt, und es tritt auch bei basischen Salzen der C 6- und der C 19-Typ auf. Nebstdem existieren auch kompliziertere Strukturen.

Bei den Doppelschichtengittern können die Zwischenschichten ungeordnet sein, und wie bei den Doppelhydroxyden treten Strukturen entsprechend der α-Form auf oder solche, die sich vom C 19-Typ ableiten. Ferner beobachtet man Doppelschichtengitter mit kompliziertem Bau. Die bis dahin näher untersuchten basischen Salze und ihre wichtigsten Eigenschaften werden tabellarisch zusammengestellt.

6. Bei den in Schichtengittern kristallisierenden Hydroxyden und basischen Salzen können die folgenden Arten von „Sekundärstruktur der Primärteilchen" auftreten, hohe Dispersität, laminare Ausbildung, „Aufrauhung" des Gitters, Verschiebung von Schichtpaketen (Arnfelt-Struktur) oder einzelner Schichten, Abweichungen von den normalen Gitterdimensionen und Schwankungen des Schichtenabstandes; zwei oder mehrere dieser Erscheinungen können kombiniert sein. Es werden die röntgenographischen Effekte kurz besprochen, die die verschiedenen Arten von Sekundärstruktur feststellen lassen.

7. Der Mechanismus der Bildung von Hydroxyden und basischen Salzen wird besprochen. Der Grund für das häufige Auftreten instabiler Verbindungen mit unvollkommenem Bau wird darauf zurückgeführt, daß diese bei großen Übersättigungen eine große Keimbildungsgeschwindigkeit besitzen. Die Umwandlung instabiler basischer Salze in stabilere oder in Hydroxyde erfolgt u. U. streng topochemisch und einphasig.

8. Es wird gezeigt, daß Fremdsubstanzen, vor allem höhere Alkohole und Zucker, einen großen Einfluß auf die Bildung und Umsetzung von basischen Salzen und Hydroxyden haben können. Bestimmte Reaktionen können gehemmt oder unterbunden und so unbeständige Verbindungen stabilisiert werden. Es ist dies beispielsweise der Fall beim blauen und grünen Kobalthydroxyd und beim α-Kadmiumhydroxyd.

9. In einem speziellen Teil wird das bis dahin bekannt gewordene Tatsachenmaterial über laminardisperse Formen von Hydroxyden und basischen Salzen zusammengestellt. Dabei werden neben Literaturangaben anderer Autoren hauptsächlich eigene Beobachtungen berücksichtigt, die bis dahin nur teilweise ausführlicher publiziert worden sind.

10. Bei den Hydroxyden mit C 6-Typ neigen Magnesium- und noch ausgeprägter Nickelhydroxyd zur Bildung laminardisperser Formen, u. U. mit „Arnfelt-Struktur". Kadmium- und Kobalthydroxyd sind, ohne Zusatz von Fremdsubstanz gebildet, stets gröber dispers und weniger fehlgeordnet.

11. Die α-Hydroxyde können je nach den Bildungsbedingungen oder der Natur stabilisierender fremder Anionen in Formen auftreten, bei denen der Schichtenabstand stark schwankt, und solchen, bei denen kleinere Bezirke mit konstantem Abstand vorhanden sind. Zudem beobachtet man Übergänge zu der Struktur, die sich vom C 19-Typ ableitet. Diese tritt vor allem bei den Doppelhydroxyden von zwei- und dreiwertigen Metallen auf.

12. Die basischen Salze mit komplizierterem Einfachschichtengitter zeigen im allgemeinen einen geringen Grad von Fehlordnung. Diejenigen mit C 19- und noch viel ausgeprägter mit C 6-Struktur können leicht laminardispers erhalten werden, nebstdem tritt häufig „Arnfelt-Struktur" oder eine mehr oder weniger starke Parallelverschiebung einzelner Schichten auf. Zudem zeigen diese Verbindungen stets eine allgemeine Aufrauhung des Gitters, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß die Hydroxyl- und die Anionen statistisch über die ihnen zukommenden Gitterplätze verteilt sind.

13. Bei den basischen Salzen mit Doppelschichtengitter treten starke Fehlordnungen besonders bei den Strukturen auf, die sich vom C 6- und C 19-Typ ableiten lassen. Die hauptsächlichsten Arten von Sekundärstruktur

sind laminardisperse Ausbildung, „Arnfelt-Struktur" und Parallelverschiebung einzelner Schichten. Bei Verbindungen mit komplizierterem Doppelschichtengitter sind u. U. nur die Zwischenschichten stärker fehlgeordnet.

14. Die „Sekundärstruktur der Primärteilchen" bei dispersen Hydroxyden und basischen Salzen ist eine Folge einerseits der bei der Bildung herrschenden physikalischen und chemischen Bedingungen, anderseits der chemischen Natur der Verbindungen. So beobachtet man beim Nickel eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von laminardispersen und stark fehlgeordneten Formen von Hydroxyd und basischen Salzen und eine Teilchenvergröberung, Gitterausheilung, oder ein Übergang in Verbindungen mit vollkommenerem Gitter erfolgt sehr langsam. Bei den entsprechenden Kadmiumverbindungen dagegen wandeln sich laminardisperse und fehlgeordnete Formen, sofern sie überhaupt auftreten, rasch in solche mit höherem Ordnungsgrad um. Die Hydroxyde und basischen Salze von Zink und Kobalt nehmen eine Zwischenstellung ein, zeigen aber in morphologischer Beziehung auch ihre ganz individuellen Züge.

Literatur.

1. Vgl. z. B. Röntgenoskopie und Elektronoskopie kolloider und verwandter Systeme. Kolloid-Z. **69**, 264 (1934).
2. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 22 (1930) und folgende Arbeiten in der gleichen Zeitschrift und der Z. Kristallogr.
3. Vgl. z. B. V. Kohlschütter und W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **6**, 337 (1923), ferner W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. **21**, 69 (1930), R. Fricke, F. Niermann, Ch. Feichtner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2318 (1937).
4. H. W. Kohlschütter, Kolloid-Z. **77**, 229 (1936).
5. Über „Sekundärstruktur" in weiterem Sinne, vgl. R. Fricke und Ch. Feichtner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 131 (1938).
6. M. von Laue, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926).
7. R. Brill, Kolloid-Z. **69**, 301 (1934); Z. Kristallogr. (Abt. A) **95**, 455 (1938).
8. Vgl. z. B. R. Fricke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 138 (1937).
9. Vgl. z. B. U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).
10. Vgl. z. B. V. Kohlschütter, Kolloid-Z. **12**, 286 (1913); Z. Elektrochem. **33**, 272 (1927); Kolloid-Beih. **29**, 80 (1929).
11. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **18**, 28 (1935); W. Feitknecht und W. Gerber, Helv. chim. Acta **20**, 1344 (1937).
12. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **16**, 1302 (1933).
13. J. K. Glalbaek, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 269 (1925).
14. Dietrich und Johnston, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1427 (1927).
15. Ishikava und Shibata, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **21**, 499; W. Gerber, unveröffentlichte Versuche.
16. W. Feitknecht und A. Collet, Helv. chim. Acta **22**, 1428 (1939).
17. W. Feitknecht und G. Fischer, Helv. chim. Acta **19**, 448 (1936).
18. Die Angaben über die Dimension der Elementarzelle von Magnesiumhydroxyd schwanken beträchtlich, vgl. Gmelin S. N. **27 B**, 60. Der hier angegebene Wert von H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **142**, 207 (1933) kommt den eigenen Werten am nächsten.
19. W. Lotmar und W. Feitknecht, Z. Kristallogr. (Abt. A) **93**, 368 (1936).
20. W. Feitknecht und W. Gerber, Z. Kristallogr. (Abt. A) **97**, 168 (1937).
21. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **9**, 1018 (1926).
22. W. Feitknecht und G. Fischer, Helv. chim. Acta **18**, 555 (1935).
23. W. Feitknecht und W. Gerber, Helv. chim. Acta **20**, 1344 (1937).
24. W. Feitknecht und W. Lotmar, Helv. chim. Acta **18**, 1369 (1935).
25. W. Feitknecht und M. Gerber, Verh. der S. N. G. **1939**, 39.

25a. J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **29**, 286, 307, 332, 346, 362, 378, 395, 442 (1932); D. Balarew, Kolloid-Beih. **50**, 1 (1939).

26. V. Kohlschütter und W. Beutler, Helv. chim. Acta **14**, 330 (1931).
27. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **21**, 766 (1938).
28. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **19**, 467 (1936).
29. Corey und Wyckoff, Z. Kristallogr. (Abt. A) **86**, 8 (1933); Bernal und Megaw, Proc. Roy. Soc., Ser. A **151**, 384 (1935).
30. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **20**, 659 (1937).
31. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 314 (1930).
32. R. Fricke und K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 358, 366 (1937).
33. W. Feitknecht, Z. Kristallogr. (Abt. A) **84**, 173 (1932).
34. W. Feitknecht, Angew. Chem. **52**, 202 (1939).
35. E. Brandenberger, Schweiz. Min. Petr. Mitt. **13** (1933).
36. G. Aminoff und B. Broome, Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. **9**, Nr. 5, 23 (1931).
37. A. Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4441 (1907).
38. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927).
39. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 296 (1934).
40. Reiff und Müller, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 285 (1936).
41. W. Feitknecht und A. Collet, Helv. chim. Acta **22**, 1444 (1939).
42. W. Feitknecht und A. Collet, Helv. chim. Acta **23**, 180 (1940).
43. A. Lottermoser und R. Schmied, Kolloid-Beih. **45**, 211 (1937).
44. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **16**, 427 (1933); weitere Arbeiten in der gleichen Zeitschrift und in der Z. Kristallogr.
45. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **20**, 177 (1937).
46. W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 1380 (1930).
47. W. Gerber, Unveröffentlichte Versuche.
48. W. Feitknecht und A. Collet, Helv. chim. Acta **13**, 1380 (1937).

49. J. L. Hoard und J. J. Grenko, Z. Kristallogr. (Abt. A) **87**, 110 (1934).
50. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 245 (1933) und eigene unveröffentlichte Versuche.
51. W. Feitknecht und G. Fischer, Helv. chim. Acta **18**, 40 (1935).
52. W. Feitknecht und W. Lotmar, Z. Kristallogr. (Abt. A) **91**, 136 (1935).
53. W. Feitknecht, Kolloid-Z. **68**, 184 (1934).
54. H. Weidmann, unveröffentlichte Versuche.
55. Vgl. z. B. C. R. W. Mylius, Acta Acad. Aboensis, math. physic. VII **1933**, 3.
56. R. Fricke, Z. Elektrochem. **44**, 291 (1938).
57. P. Scherrer, Göttinger Nachr. **1918**, 98.
58. J. Boehm und Ganter, Z. Kristallogr. **69**, 17 (1928).
59. J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Physik **61**, 454 (1930).
60. W. Büssem und F. Koerberich, Z. physik. Chem. Abt. B **17**, 310 (1932).
61. R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935).
62. W. Lotmar, Z. Kristallogr. (Abt. A) **91**, 187 (1935).
63. H. Arnfelt, Ark. Mat. Astron. Fysik **23** B, 1 (1932).
64. R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936).
65. W. Feitknecht und G. Fischer, Helv. chim. Acta **19**, 1242 (1936).
66. W. Boas, Z. Kristallogr. (Abt. A) **97**, 354 (1937).
67. F. Laves und W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr. (Abt. A) **90**, 273, 279, 377 (1935).
68. F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1722 (1922).
69. Volmer, Z. Elektrochem. **35**, 555 (1929).
70. V. Kohlschütter und T. Labanukrom, Kolloid-Beih. **29**, 80 (1929).
71. W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. **21**, 69 (1930).
72. W. Feitknecht, Schweiz. Arch. **6**, 1 (1940).
73. H. W. Kohlschütter, Kolloid-Z. **77**, 229 (1936).
74. V. Kohlschütter und Sedelinowitsch, Z. Elektrochem. **29**, 30 (1923).
75. Tommasi, Bull. Soc. chim. **37**, 197 (1882).
76. H. B. Weiser und W. O. Millgan, J. physic. Chem. **36**, 722 (1932).
77. W. Feitknecht, Angew. Chem. **51**, 308 (1938).
78. A. und E. Lottermoser, Kolloid-Beih. **38**, 1 (1933).
79. Vgl. R. Fricke und G. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937), siehe hauptsächlich S. 509.
80. W. Bédert, unveröffentlichte Versuche.
81. G. F. Hüttig und R. Kasseler, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 279 (1929).
82. G. F. Hüttig und R. Kasseler, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 16 (1930).
83. Versuche von H. Bucher.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikal.-Chem. Instituts der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen.[1])

II. Koagulationsmessungen.

Von Helmut Kauffmann (Leipzig). (Eingegangen am 18. Juli 1940)

1. Methodik. Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Koagulationswerten ist vor kurzem von H. A. Wannow[2]) eine zusammenfassende kritische Schilderung gegeben worden. Die folgenden Messungen wurden auf Grund dieser Erwägungen insbesondere mit optischen Methoden angestellt, und zwar in erster Linie mit der von Wannow selbst ausgearbeiteten Versuchsanordnung, die im Laufe der Untersuchung noch einige weitere Verbesserungen erhielt. Versuche mit dem Pulfrich'schen Stufenphotometer sowie dem Kleinmann'schen Nephelometer ergaben keine Resultate, die in bezug auf Eindeutigkeit und Genauigkeit mit den Resultaten verglichen werden konnten, die mit der Wannow'schen Anordnung erhalten wurden. In besonderen Fällen wurde auch der Tyndall-Kegel beobachtet sowie die Zentrifuge zur Beschleunigung und schärferen Kennzeichnung des Koagulationsvorganges benutzt.

Die Wannow'sche Methode besteht bekanntlich in der Messung der Intensität ultraroten Lichtes, das durch ein koagulierendes Sol geschickt wird. Diese Intensität, in der Durchleuchtung gemessen, nimmt ab mit zunehmender Teilchengröße im Gebiete von Teilchengrößen bis zu Lichtwellenlänge. Bei grober Flockenbildung z. B. nimmt die Lichtintensität wieder zu, wie Fig. 1 an zwei willkürlich gewählten Beispielen zeigt.

Die Koagulationsmessungen erfolgen grundsätzlich auf dem absteigenden Aste dieser Kurven, deren Minimum schon durchaus im Gebiet der vollzogenen Koagulation liegt. Und zwar werden zeitliche Schnitte dieser absteigenden kinetischen Kurven zur Kennzeichnung der Flockung gewählt, also die Abnahmen der gleich 1 gesetzten Ultrarot-Durchlässigkeit des Sols im Anfangsstadium nach 2 oder 5 oder 7 usw. Minuten. Die Ablesung der Durchlässigkeitsänderung erfolgte nach Wan-

[1]) Vgl. den I. Teil dieser Arbeit in Kolloid-Z. **92**, 343 (1940).
[2]) H. A. Wannow, Kolloid-Beih. **50**, 367 (1939).

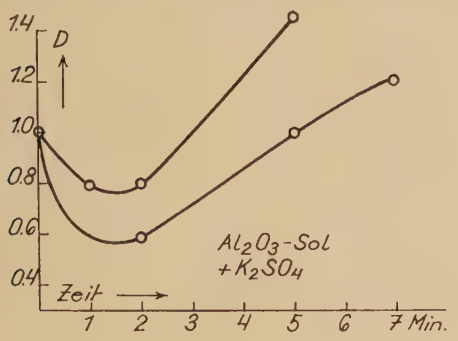


Fig. 1

Beobachtungszeit	relative Durchlässigkeit Sol I	Sol II
0 Minuten . . .	1,00	1,00
1 „ . . .	0,78	—
2 „ . . .	0,80	0,59
5 „ . . .	1,46	1,00
7 „ . . .	—	1,20

now an einem Milliamperemeter, das die durch eine Verstärkerschaltung verstärkten Anodenströme maß. Durch Variation der negativen Gittervorspannung konnte der Ausschlag des Instruments jeweils im empfindlichsten Bereich abgelesen werden, wodurch die Meßgenauigkeit erheblich gesteigert wurde. Das koagulierende System befand sich während der Messung in Planküvetten von 6 bis 30 mm Schichtdicke. Bei den Messungen wurde immer auf ein Sol von gleicher Verdünnung bezogen, das sich in einer Küvette von gleichem Ausmaß wie die koagulierenden Gemische befand.

In apparativer Hinsicht kann zunächst auf die Schilderung von Wannow selbst verwiesen werden. Es erwies sich als zweckmäßig, die Wannow'sche Apparatur auch für Ablesungen bei Tageslicht einzurichten. Zu diesem Zwecke wurden die Küvetten unmittelbar hinter die Wechselblende gestellt und mit einem ca. 25 cm langen, innen geschwärzten Metalltubus optisch mit der Cäsiumzelle verbunden. Auf diese Weise war ein Arbeiten bei verdunkeltem Zimmer nicht mehr notwendig, was im vorliegenden Falle besonders störend gewesen wäre, da wegen der großen und schnell erfolgenden Durchlässigkeitsänderungen wiederholt die Gittervorspannung gewechselt werden mußte.

Bei der Koagulation zumal der Eisenoxydsole bildet sich eine gewisse Struktur aus, die bei dem notwendigen Auswechseln der Küvetten während der Messung leicht zerstört wird, wodurch natürlich auch die Lichtdurchlässigkeit sich ändert. Es wurde daher ein Küvettenschlitten auf Kugellagern konstruiert, der ein praktisch erschütterungsfreies Auswechseln und Einstellen der Küvetten möglich machte. Zwei Anschläge brachten zwangsläufig immer die gleiche Stelle des Systems zur Durchleuchtung. Sehr wichtig erwies sich die — bereits von Wannow durchgeführte — Verwendung auswechselbarer Kreisblenden von verschiedener, definierter Öffnung. Wählt man z. B. bei sehr großer Durchlässigkeit des Systems eine Blende mit zu großer Öffnung, so sind die prozentualen Änderungen der Durchlässigkeit unangenehm klein. Die erhaltenen Kurven verlaufen sehr flach. Wird umgekehrt eine zu kleine Lochblende verwandt, so können kleine Flocken, die in dem koagulierenden System zu Boden sinken, zumal bei konzentrierteren Solen, das Gesichtsfeld vorübergehend verdunkeln und ganz falsche Maßzahlen ergeben.

Auch durch Variation der Schichtdicke können zu geringe Ausschläge verstärkt werden. Die Schichtdicke hat dabei keinen Einfluß auf die Zahlenwerte der relativen Durchlässigkeit, da das Lambert-Beer'sche Gesetz in diesen Fällen mit großer Annäherung gilt.

Im einzelnen gingen die Messungen folgendermaßen vor sich. Es wurde stets mit drei gleichen Küvetten gearbeitet, von denen die erste das Vergleichssol enthielt. In den anderen beiden Küvetten befand sich das Sol mit zwei Elektrolytzusätzen, deren Konzentration zunächst stark voneinander verschieden war. Das Mischen von Sol und Elektrolyt erfolgte in sorgfältig gereinigten Bechergläsern, indem der Elektrolyt zum Sol gegeben und das Gemisch dreimal hin und her gegossen wurde. Mit der Stoppuhr wurde der Beginn der Mischungszeit genau festgelegt und die Ablesungen nach 1, 2, 5 und 7 Minuten vorgenommen. Da das Mischen etwa 25 Sekunden dauert, kann zu Beginn der 30. Sekunde bereits das zweite System gemischt werden, so daß vor der ersten Ablesung des ersten Systems zwei Küvetten mit koagulierenden Systemen auf dem Schlitten stehen und so in einem Meßgange zwei Koagulationen beobachtet werden können. Bei Zusatz zu großer Elektrolytmengen, also äußerst schneller Koagulation, ist schon nach 1 Minute ein Endwert der Durchlässigkeit (D) erreicht, ein Zeichen, daß die Geschwindigkeit der Flockung mit dieser Elektrolytkonzentration außerhalb der gewählten Meßzeit liegt. Durch sukzessive Einengung des Konzentrationsintervalls von beiden Seiten her können dann die für die Messung geeigneten Molaritäten und Koagulationsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Bei den Untersuchun-

gen von Wannow wurde als geeignete Meßzeit stets 5 Minuten gewählt. Bei den vorliegenden Beobachtungen stellte es sich als zweckmäßig heraus, auch noch bei anderen Zeiten die Kurven Durchlässigkeit (D)—Zeit zu schneiden.

Bekanntlich ist die allgemeine Form der Funktion: Durchlässigkeit gegenüber der flockenden Molarität (m_K) oder auch gegenüber dem flockenden Aktivitätskoeffizienten (f_K) bei einem koagulierenden System eine S-Kurve, wie in den folgenden Figuren aufs neue gezeigt werden wird. Der charakteristischste Punkt dieser Kurven ist der Wendepunkt. Nach dem Vorgange von Wannow ist auch für die hier angestellten Flockungsversuche dieser Wendepunkt als Maßzahl für den Koagulationseffekt gewählt worden. Alle im Vorangehenden geschilderten Maßnahmen, wie Variation der Blendenweite, der Schichtdicke usw., wurden benützt, um möglichst steile S-Kurven zu bekommen. Je steiler eine solche S-Kurve verläuft, um so geringer ist der Fehler bei der Ermittlung des Wendepunktes und dem diesem zugehörigen m_K- bzw. f_K-Werte.

Da es sich um die Flockung positiver Sole handelt, wurden die drei Kaliumsalze des Chlorwasserstoffs, der Schwefelsäure und des Ferricyanwasserstoffs (Kahlbaum, „pro analysi") benützt.

2. Trotz der vielseitigen Anwendbarkeit der Apparatur von Wannow, wie diese aus Wannow's ausführlichen Arbeiten hervorgeht, ergaben sich bei der vorliegenden Untersuchung Fälle, in denen die Methode zur Prüfung der Burton'schen Regel sich als nicht oder doch nur sehr mangelhaft anwendbar erwies. Dies gilt z. B. für die interessanten CuO-Sole und ebenfalls für die verdünnten Eisenoxyd- und Aluminiumoxyd-Sole. Es sind dies alles Sole mit zu geringer Trübungsintensität. Es scheint so, als ob bei diesen verdünnten Solen die gebildeten Koagulate selbst noch ziemlich hochdispers sind, so daß die Änderungen der Durchlässigkeit absolut zu klein sind, um gut meßbar zu werden. Es ist dies nicht etwa ein spezieller Mangel der Wannow'schen Methode. Vielmehr zeigten umfangreiche Versuche sowohl mit dem Pulfrich'schen Trübungsmesser als auch mit dem Kleinmann'schen Nephelometer, daß auch mit Hilfe dieser Apparate gut meßbare Trübungseffekte bei der Koagulation nicht festgestellt werden konnten. Es mußte daher zur Prüfung der Burton'schen Regel auch in diesen Fällen noch ein anderes Verfahren herangezogen werden, das in der Folge als Zentrifugiermethode bezeichnet werden wird. Dabei wurden nach der Mischung mit den Elektrolyten die Sole in einer Zentrifuge mit 3000 Umdrehungen pro Minute genau 5 Minuten lang geschleudert. Hierbei ergab das Ausgangssol keinerlei Niederschlag, während bei Elektrolytzusätzen mit steigender Konzentration auch die Niederschlagsmengen zunahmen. Die Bestimmung der koagulierenden Konzentration erfolgte durch den Vergleich der Trübung der überstehenden Flüssigkeiten. Zu diesem Zwecke wurden die Gläser mit der Vergleichslösung zusammen in ein halbkreisförmiges drehbares Gestell nebeneinander eingesetzt.

Aus einer starken Projektionslampe wurde mit einer 5-mm-Kreisblende ein intensiver Tyndall-Kegel seitlich in die Versuchsröhren hineingeschickt und dieser Kegel von oben betrachtet. Durch Drehen des halbkreisförmigen Gestelles um die vertikale, zentrische Achse konnte leicht die Intensität des Tyndall-Kegels in den einzelnen Röhren miteinander verglichen werden. Es ließ sich bemerkenswert scharf eine Elektrolytkonzentration feststellen, bei der dieser Lichtkegel praktisch verschwand, bei der also der disperse Anteil durch das Zentrifugieren praktisch vollständig niedergeschlagen war. Trotz des subjektiven Charakters dieser Methodik war die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut, wie nachfolgendes Beispiel zeigt:

CuO-Sol, Flockung mit K_2SO_4.

Cu-Gehalt des flock. Systems	f_K-Werte 1. Messung	2. Messung
0,560 g/Liter . .	0,918	0,918
0,280 „ . .	0,910	0,913
0,140 „ . .	0,900	0,898
0,070 „ . .	0,893	0,891

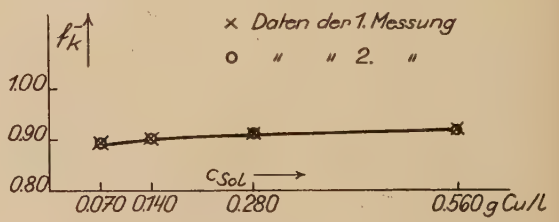


Fig. 2

Die Wirkung des Zentrifugierens besteht in erster Linie darin, die Sedimentationsgeschwindigkeit des Koagulates stark zu vergrößern und auf diese Weise den Übergang zwischen Primär- und Sekundärteilchen bei einer bestimmten Teilchengröße zu schneiden, deren Wert von der Zentrifugiergeschwindigkeit bestimmt wird. Daß die Meßkurven an ein und demselben Sol sich

etwas verschieben, falls das Sol einmal nach der Wannow'schen Methode, das andere Mal nach der Zentrifugiermethode gemessen wird, ist verständlich, da bei diesen zwei Methoden verschiedene Koagulationszustände zahlenmäßig definiert werden.

Messungen an CuO-Solen.

3. Wir beginnen mit der Schilderung des durchsichtigsten Falles, der Koagulation der elektrogenen CuO-Sole. In Tabelle I und II und in Fig. 3—4b finden sich die mit der Zentrifugiermethode erhaltenen Flockungswerte. Die Solkonzentrationen variieren im Verhältnis 1:16 bzw. 1:8. Fig. 3 zeigt eine Darstellung der Burton-schen Regel, bei der wie in Fig. 1b im I. Teil dieser Arbeit (loc. cit.) der Logarithmus der flockenden Molarität aufgetragen ist gegenüber der Solkonzentration. Man sieht den typischen

Tabelle I. Kupferoxyd-Sol I, dargestellt mit Leitfähigkeitswasser, Cu-Gehalt 0,56 g/Liter. Zentrifugiermethode.

Solkonz. (rel.)	Flockungsmittel KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	m_K 0,005	0,000115	0,000013
	f_K 0,921	0,918	0,913
1/2	m_K 0,010	0,00014	$0,0_57$
	f_K 0,891	0,910	0,935
1/4	m_K 0,016	0,000175	$0,0_54$
	f_K 0,865	0,900	0,951
1/8	m_K —[1])	0,000200	$0,0_52$
	f_K —	0,893	0,964
1/16	m_K —[1])	—[1])	$0,0_51$
	f_K —	—	0,975
4/5	m_K 0,007	—	—
	f_K 0,908	—	—

[1]) System zu verdünnt, Teilchen sedimentieren weniger deutlich als bei $K_3Fe(CN)_6$.

Tabelle II. Kupferoxydsol II, dargestellt mit Leitfähigkeitswasser, Cu-Gehalt 0,69 g/Ltr. Zentrifugiermethode.

Solkonz. (rel.)	Flockungsmittel KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	m_K 0,006	0,00012	0,000015
	f_K 0,915	0,916	0,906
1/2	m_K 0,007	0,00013	$0,0_59$
	f_K 0,908	0,913	0,927
1/4	m_K 0,0095	0,00014	$0,0_55$
	f_K 0,894	0,910	0,945
1/8	m_K 0,0115	0,00015	$0,0_53$
	f_K 0,884	0,907	0,957
4/5	—	0,000125	—
	—	0,9147	—

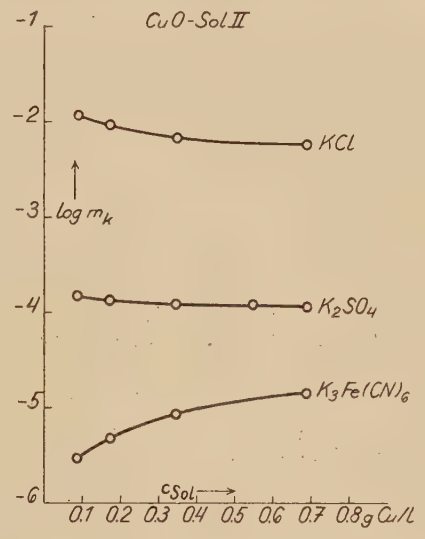


Fig. 3

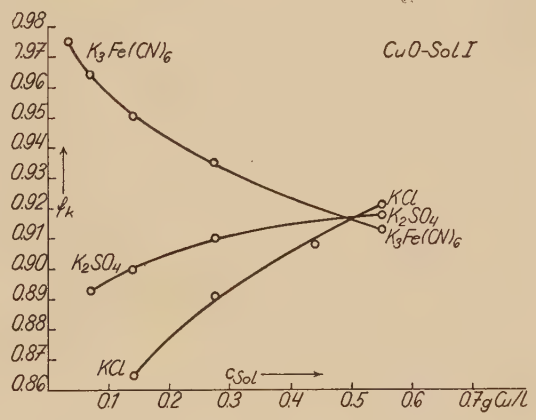


Fig. 4a

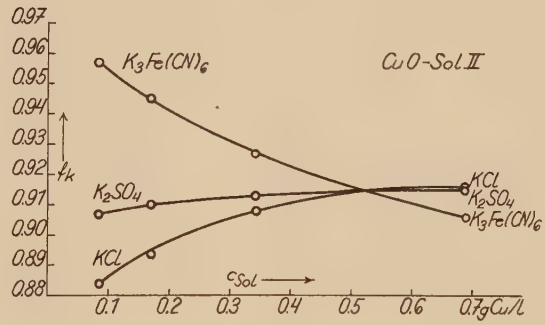


Fig. 4b

Fall der Gültigkeit der Burton'schen Regel auch bei diesem positiven Sol. Die Cl'-Kurve hat die entgegengesetzte Krümmung wie die $Fe(CN)_6'''$-Kurve, während die SO_4''-Kurve in der Mitte liegt und fast linear verläuft.

Die Fig. 4a und 4b zeigen die Versuchsergebnisse als Funktionen zwischen f_K und der Solkonzentration (c_{Sol}). Wir finden die bei negativen Solen festgestellte Gesetzmäßigkeit auch hier beim positiven Sol wieder, und zwar mit allen typischen Einzelheiten. Die drei Kurven nähern sich nicht nur bei größeren c_{Sol}-Werten, sondern schneiden sich innerhalb der experimentellen Fehler auffällig genau in einem Punkte. In diesem Punkte bzw. bei einer Solkonzentration von ca. 0,50 bis 0,55 g Cu im Liter gilt also auch bei elektrogenen positiven CuO-Solen der erste A.K.-Satz quantitativ: die drei Salze verschiedener Wertigkeit fällen bei genau gleichem Werte des Aktivitätskoeffizienten. Auch in diesem Falle ist zu beachten, daß die Divergenz der f_K-Werte bei den verdünnten Solen durch den sehr großen Maßstab der Ordinate übertrieben groß erscheint. Die beobachteten f_K-Werte divergieren maximal zwischen 0,88 und 0,96. Im übrigen vergleiche man die Fig. 3 und 4a mit der Fig. 2 in Teil I, welche die analogen Versuche am negativen As_2S_3-Sol wiedergibt. Trotz des steilen Anstieges der Ferricyanid-Kurven im Gebiete der kleinen Solkonzentrationen ist auch beim positiven Kupferoxydsol ein Umbiegen dieser Kurven bei noch größeren Verdünnungen des Sols anzunehmen. Nur ist die Koagulationsmessung nicht mehr — in derart verdünnten Systemen — mit der angewandten Methode durchführbar.

Messungen an Al_2O_3-Solen.

4. Die elektrogenen Aluminiumoxyd-Sole wurden zunächst nach der Methode von Wannow gemessen. Die Fig. 5 und 6 geben einige typische Durchlässigkeit-f_K-Kurven zur Bestimmung des Wendepunktes, und zwar in beiden Fällen bei einem Schnitt der Durchlässigkeit/Zeit-Kurven nach 2 Minuten. Man sieht wieder die typische S-Form und findet bei Betrachtung der Abszisse im Falle der Fig. 5 die drei f_K-Werte 0,71 für Cl', 0,78 für SO_4'' und 0,85 für $Fe(CN)_6'''$, im zweiten Falle die entsprechenden Werte 0,77 für Cl', 0,76 für SO_4'' und 0,78 für $Fe(CN)_6'''$. Die Solkonzentration betrug beim ersten System 0,57 g Al_2O_3 im Liter, beim zweiten 2,20 g/Liter. Es ergibt sich hieraus, daß der 1. A. K.-Satz schlecht stimmt für das erste, verdünnte Sol, ausgezeichnet dagegen beim zweiten, konzentrierteren System.

In analoger Weise bringen die Tabellen III bis V und die Fig. 7—9 systematische Versuche nach der Methode von Wannow mit verschiedenen Präparaten elektrogener Al_2O_3-Sole. In den Tabellen findet sich die Abhängigkeit der relativen Durchlässigkeit von m_K bzw. f_K zu verschiedenen Zeiten gemessen. Zur Auswertung der Versuche wurden konsequent die nach 2 Minuten erhaltenen Werte benutzt.

Die Prüfung der Burton'schen Regel auf Grund der nach der optischen Methode gewonnenen Zahlen wird graphisch in den Fig. 7—9 vorgenommen. Fig. 7 zeigt die Resultate beim verdünntesten Sol. Man findet zwar die richtige Reihenfolge der Kurven, doch laufen bei dem kleinen Konzentrationsgebiet die Kurven praktisch parallel.

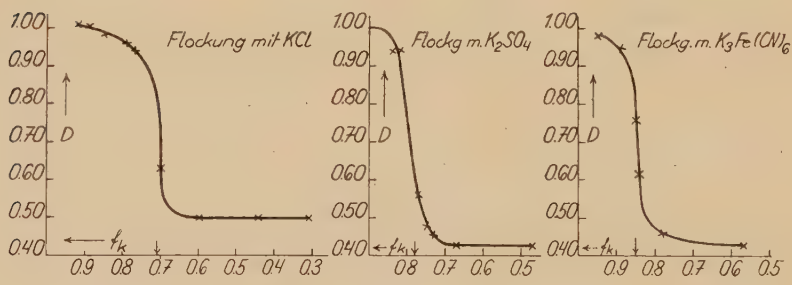


Fig. 5

Der Fig. 8 liegen Messungen an einem anderen, etwas konzentrierteren Sol zugrunde. Die Sole sind offenbar trotz annähernd gleichartiger Herstellungsweise wesentlich verschieden in bezug auf ihre Elektrolytstabilität. Die Kurven der dreierlei Salze liegen dicht beisammen, ja scheinen sich bei dem verdünnteren System zu schneiden, so daß diese Resultate ganz analog vielen anderen in der Literatur für eine Prüfung der Burton'schen Regel nicht benutzt werden können.

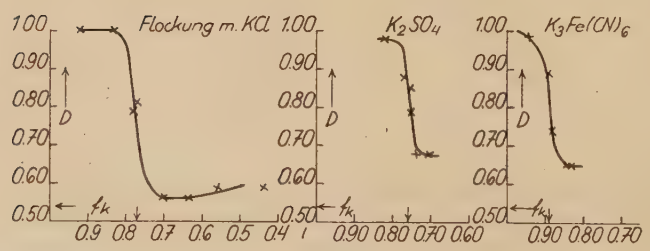


Fig 6

Tabelle III. Al_2O_3-Sol I, Gehalt 0,57 g/Liter Al_2O_3, untersucht nach Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 1 Min.	2 Min.
		KCl	
0,005	0,922	0,99	1,01
0,010	0,891	0,97	1,00
0,020	0,851	0,97	0,975
0,040	0,794	0,97	0,96
0,050	0,773	0,95	0,94
0,100	0,695	0,655	0,63
0,200	0,598	0,51	0,50
0,500	0,443	0,51	0,50
1,00	0,316	0,50	0,50
		K_2SO_4	
0,0004	0,844	0,94	0,94
0,0006	0,823	0,92	0,94
0,0011	0,768	0,57	0,56
0,00125	0,754	0,49	0,48
0,0015	0,734	0,47	0,46
0,0025	0,671	0,44	0,43
0,0090	0,469	0,43	0,43
		$K_3Fe(CN)_6$	
$0,0_55$	0,945	0,97	0,98
$0,0_42$	0,893	0,96	0,95
$0,0_44$	0,852	0,80	0,76
$0,0_75$	0,836	0,64	0,62
$0,0_31$	0,776	0,46	0,46
$0,0_35$	0,567	0,45	0,43

Al_2O_3-Sol I, Gehalt 0,285 g/Liter, Methode Wannow.

		KCl	
0,02	0,851	1,00	0,99
0,10	0,695	0,94	0,90
0,20	0,598	0,86	0,81
0,40	0,483	0,84	0,81
0,60	0,410	0,84	0,42
1,00	0,316	0,82	0,81
		K_2SO_4	
0,00035	0,861	0,95	0,98
0,00045	0,844	0,95	0,97
0,00060	0,823	0,94	0,94
0,00090	0,787	0,88	0,87
0,00110	0,768	0,85	0,83
0,00150	0,734	0,81	0,80
0,00250	0,671	0,71	0,71
0,0095	0,460	0,71	0,71

f_K-Werte der Wendepunkte.
(Al_2O_3-Sol I, Methode Wannow, 2 Minuten.)

Relative Solkonz.	KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,71	0,78	0,85
1/2	0,70	0,77	0,83
1/4	0,67	—	—

Tabelle IV. Al_2O_3-Sol II, Gehalt 0,86 g/Liter. Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
0,0025	0,9440	1,01	1,01	1,01
0,0035	0,934	1,01	1,01	1,00
0,0045	0,926	0,96	0,95	0,945
0,0050	0,922	0,95	0,96	0,96
0,0100	0,891	0,88	0,85	0,82
0,0150	0,869	0,82	0,68	0,68
0,0250	0,834	0,69	0,68	0,67
0,0300	0,819	0,60	0,59	0,59
0,0350	0,806	0,61	0,61	0,61
0,0400	0,794	0,62	0,60	0,50
		K_2SO_4		
0,00005	0,945	1,01	1,02	1,01
0,00010	0,923	0,87	0,87	0,85
0,00015	0,907	0,72	0,71	0,71
0,00020	0,893	0,63	0,71	0,795
0,00025	0,882	0,62	0,73	0,89
0,00030	0,871	0,61	0,84	0,97
0,00050	0,837	0,59	1,00	1,20
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,0000100	0,923	1,00	1,00	1,01
0,0000125	0,914	0,99	0,98	0,97
0,0000150	0,906	0,98	0,97	0,96
0,0000175	0,899	0,92	0,91	0,91
0,0000200	0,893	0,87	0,87	0,86
0,0000250	0,881	0,81	0,78	0,77
0,0000300	0,870	0,765	0,74	0,75
0,0000350	0,861	0,72	0,72	0,73
0,0000400	0,852	0,71	0,71	0,71

Al_2O_3-Sol II, Gehalt 0,43 g/Liter, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
0,0025	0,944	1,00	0,99	0,99
0,0050	0,922	0,96	0,96	0,96
0,0100	0,891	0,95	0,94	0,94
0,0150	0,869	0,94	0,93	0,92
0,0200	0,851	0,93	0,905	0,90
0,0250	0,834	0,89	0,87	0,87
0,0300	0,819	0,89	0,87	0,86
		K_2SO_4		
0,000050	0,945	1,01	1,02	1,01
0,000075	0,933	1,00	1,00	1,00
0,000100	0,923	0,98	0,97	0,97
0,000150	0,907	0,925	0,91	0,90
0,000200	0,893	0,90	0,89	0,88
0,000250	0,882	0,87	0,87	0,56
0,000300	0,871	0,86	0,86	0,85
0,000350	0,861	0,75	0,75	0,75
0,000400	0,553	0,84	0,84	0,84
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000005	0,945	1,00	1,00	1,00
0,000010	0,923	0,99	0,99	0,99
0,000015	0,906	0,99	0,99	0,99
0,000020	0,893	0,98	0,95	0,95
0,000025	0,881	0,96	0,94	0,93
0,000030	0,870	0,92	0,91	0,91
0,000035	0,861	0,92	0,91	0,91

f_K-Werte der Wendepunkte.
(Al_2O_3-Sol II, Methode Wannow, 2 Minuten.)

Relative Solkonz.	KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,86	0,92	0,89
1/2	0,89	0,90	0,88

Tabelle V. Al_2O_3-Sol III, Gehalt 2,20 g/Liter, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 1 Min.	2 Min.	5 Min.
		KCl		
0,005	0,922		1,00	1,00
0,025	0,834		0,92	1,00
0,045	0,783		0,79	0,79
0,050	0,773		0,81	0,81
0,100	0,695		0,54	0,56
0,150	0,640		0,56	0,56
0,250	0,562		0,53	0,59
0,500	0,443		0,56	0,59
		K_2SO		
0,00060	0,823	0,98	0,98	0,96
0,00110	0,768	0,79	0,88	0,88
0,00125	0,754	0,72	0,85	0,85
0,00130	0,750	0,71	0,79	2,47
0,00140	0,742	0,73	0,68	2,96
0,00200	0,700	0,71	0,68	3,08
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000045	0,843	1,00	0,98	1,00
0,000090	0,786	0,91	0,89	0,89
0,000100	0,776	0,74	0,74	0,74
0,000140	0,741	0,67	0,65	1,28
0,00015	0,733	0,74	0,65	2,08

Al_2O_3-Sol III, Gehalt 1,10 g/Liter, Methode Wannow.

		KCl		
0,02	0,857	1,00	0,00	1,00
0,04	0,794	1,02	1,02	1,00
0,05	0,773	0,95	0,94	0,94
0,10	0,695	0,89	0,88	0,88
0,30	0,532	0,72	0,73	0,74
		K_2SO_4		
0,00060	0,823	0,99	0,99	0,98
0,00110	0,768	0,88	0,87	0,87
0,00130	0,750	0,835	0,84	0,94
0,00140	0,742	0,825	0,80	1,32
0,00250	0,671	0,79	0,80	1,45
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000010	0,923	0,99	0,99	0,99
0,000020	0,893	0,99	0,99	1,00
0,000030	0,870	0,96	0,95	0,94
0,000040	0,852	0,89	0,89	0,89
0,000045	0,843	0,87	0,87	0,89
0,000050	0,836	0,82	0,82	0,84

Al_2O_3-Sol III, 0,55 g/Liter Gehalt, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 1 Min.	2 Min.	5 Min.
		KCl		
0,10	0,695	1,00	0,94	0,88
0,20	0,598	0,75	0,75	0,75
0,30	0,532	0,69	0,66	0,66
0,80	0,357	0,58	0,58	0,58
		K_2SO_4		
0,00035	0,861	1,03	1,03	1,06
0,00040	0,853	1,00	1,00	1,00
0,00045	0,844	0,97	0,97	1,00
0,00060	0,823	0,78	0,78	0,78
0,00150	0,734	0,69	0,69	0,72
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,00001	0,923	1,00	1,00	—
0,00002	0,893	0,96	0,96	—
0,00003	0,870	0,89	0,78	0,78
0,00005	0,836	0,89	0,78	—
0,00010	0,776	0,74	0,74	—
0,00100	0,448	0,70	0,70	0,70

f_K-Werte der Wendepunkte.
(Al_2O_3-Sol III, Methode Wannow, 2 Minuten.)

Relative Solkonz.	KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,77	0,76	0,78
1/2	0,68	0,78	0,85
1/4	0,64	0,82	0,88

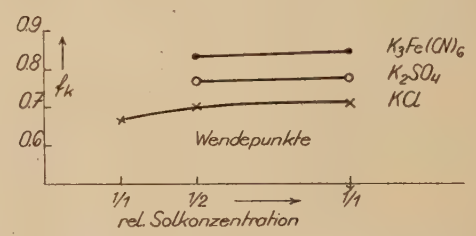


Fig. 7. Al_2O_3-Sol, 0,57 g/Liter, Methode Wannow.

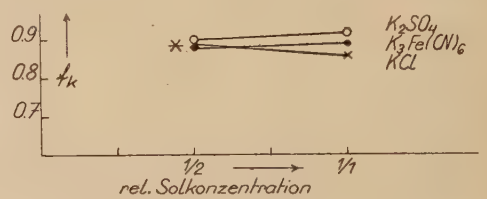


Fig. 8. II. 0,86 g Al_2O_3/Liter, 2 Min., Wendepunkte, Methode Wannow.

In der Hoffnung, bei noch konzentrierteren Systemen endlich klarere Verhältnisse zu erhalten, wurden schließlich Aluminiumoxyd-Sole mit 2,20 g/Liter Al_2O_3 untersucht. Die Prüfung der Gesetzmäßigkeit findet sich in Fig. 9. Hier haben

wir nun tatsächlich wieder volle Gültigkeit der Regel. Die Wertigkeitskurven zeigen nicht nur die richtige Lage zueinander und richtige Krümmung, sondern schneiden sich scharf in einem gemeinsamen Punkt bei der höchsten von uns erreichten Solkonzentration.

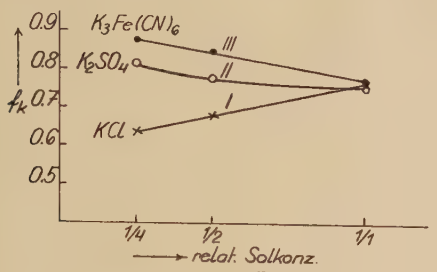


Fig. 9. Al_2O_3-Sol, 2,20 g/Liter, 2 Minuten, Methode Wannow.

Im Falle des elektrogenen Al_2O_3-Soles war es auch möglich, die Koagulation mittels der Zentrifugiermethode zu untersuchen, so daß sich die interessante Möglichkeit ergibt, die Resultate beider Methoden miteinander zu vergleichen. Tabelle VI und Fig. 10 bringen die Ergebnisse.

Tabelle VI. Al_2O_3-Sol IV, Gehalt 0,38 g/Liter, Zentrifugiermethode: 2 Minuten bei 3000 Touren.

Solkonz. (rel.)	KCl	Flockungsmittel K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	m_K 0,020	0,00030	$0{,}0_435$
	f_K 0,851	0,871	0,861
1/2	m_K 0,135	0,00035	$0{,}0_430$
	f_K 0,655	0,861	0,870
1/4	m_K 0,400	0,00035	$0{,}0_420$
	f_K 0,483	0,861	0,893
1/8	m_K 2,00	0,00050	$0{,}0_410$
	f_K 0,196	0,837	0,923

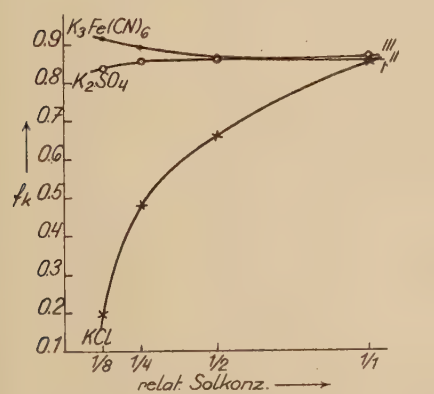


Fig. 10. 0,38 g Al_2O_3/Liter, Zentrifugiermethode: 2 Minuten, 3000 Touren.

Es zeigt sich ein ausgezeichnetes Zutreffen der Burton'schen Regel. Bemerkenswert ist bei diesem Resultat, daß hier die Gültigkeit der Gesetzmäßigkeit bei einem relativ verdünnten Al_2O_3-Sol nachgewiesen wurde, in der Tat bei dem verdünntesten Sol, das bei diesen Versuchen benützt wurde. Es zeigt sich also, daß bei diesen Systemen die Zentrifugiermethode eindeutigere Resultate liefert als die optische und daß sie insbesondere im Gebiete großer Solverdünnungen und damit schwacher optischer Effekte weiter führt als die optische Untersuchungsweise.

Beide Methoden ergeben aber einwandfrei, daß die Burton'sche Regel auch in der von Wo. Ostwald und H. A. Wannow erweiterten Form für elektrogene positive Al_2O_3-Sole gültig ist.

Messungen an Eisenoxyd-Solen.

5. Zur Prüfung der Burton'schen Regel erwiesen sich die elektrogenen Fe_2O_3-Sole für alle versuchten Methoden als zu verdünnt. Auch die Zentrifugiermethode war nur bei dem höchstkonzentrierten elektrogenen Sol anwendbar, nicht mehr jedoch bei seinen Verdünnungen. Zur Prüfung der Flockungsgesetzmäßigkeit wurde also — im Anschluß an die zahlreichen oben zitierten Versuche an diesem Sol von C. H. Sorum und anderen — chemogenes, dialysiertes Sol benützt.

In bezug auf die Reinheit sei daran erinnert, daß das hier benützte Sol mit einem Eisengehalt von 54 g/Liter bei dieser hohen Konzentration eine Leitfähigkeit von $7{,}6 \cdot 10^{-4}$ r. O. besaß.

Tabelle VII und die Fig. 11—13 zeigen zunächst die Versuchsdaten. Es ergeben sich sehr

Tabelle VII. Chemogenes $Fe(OH)_3$-Sol, Eisengehalt 54 g/Liter, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
0,01	0,891	1,04	1,04	1,04
0,05	0,773	1,04	1,01	1,01
0,06	0,754	0,96	0,91	0,89
0,07	0,737	0,91	0,81	0,75
0,12	0,671	0,67	0,60	—
		K_2SO_4		
0,002	0,700	1,02	1,01	1,01
0,005	0,569	1,00	1,00	1,00
0,100	0,450	0,95	1,00	0,94
0,015	0,376	0,87	1,00	1,00
0,016	0,365	0,62	0,62	—
0,018	0,343	0,57	0,57	—
(0,020	0,324	0,02	0,03	0,03)
		$K_3Fe(CN)_6$		
		gelatiniert und koaguliert sofort		

$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:2, Methode Wannow

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
0,05	0,773	1,01	1,00	1,00
0,07	0,737	0,98	0,91	0,87
0,09	0,708	0,73	0,47	0,42
0,10	0,695	0,74	0,38	0,36
0,12	0,671	0,30	0,26	0,25
0,16	0,631	0,30	0,26	—
		K_2SO_4		
0,005	0,569	0,90	1,02	1,02
0,007	0,513	1,01	1,00	—
0,0075	0,501	1,00	1,01	1,01
0,008	0,490	1,01	1,02	1,02
0,0085	0,479	0,86	0,98	0,93
0,00875	0,474	0,59	0,62	0,62
0,009	0,469	0,37	0,38	0,38
0,0095	0,460	0,12	0,12	0,12
0,010	0,450	0,04	0,03	0,04
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,0010	0,448	0,93	0,93	0,93
0,0015	0,374	0,94	0,94	0,94
0,0020	0,321	0,92	0,92	0,92
0,0025	0,281	0,88	0,88	0,87
0,0030	0,249	0,85	0,88	0,88
0,0035	0,223	0,40	0,60	0,69
0,0045	0 182	0,02	0,02	0,02
0,0050	0,166	0,01	0,01	0,01

$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:4, Methode Wannow.

		KCl		
0,02	0,851	1,00	0,99	0,99
0,05	0,773	1,00	1,00	1,00
0,08	0,722	0,99	0,92	0,91
0,10	0,695	0,89	0,49	0,38
0,12	0,671	0,32	0,31	0,19
0,16	0,631	0,09	0,08	0,08
		K_2SO_4		
0,00250	0,671	0,98	0,97	0,98
0,00375	0,614	0,99	0,99	0,99
0,00500	0,569	0,85	0,86	0,86
0,00550	0,554	0,09	0,09	0,09
0,00625	0,532	0,04	0,04	0,04
0,00750	0,501	0,04	0,04	0,04
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,00025	0,669	0,95	0,95	0,95
0,00050	0,567	0,94	0,95	0,94
0,00100	0,448	0,94	0,94	0,94
0,00150	0,374	0,92	0,92	0,92
0,00200	0,320	0,69	0,76	0,78
0,00300	0,249	0,04	0,04	0,04
0,00400	0,201	0,04	0,04	0,04

$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:8, Methode Wannow.

		KCl		
0,04	0,794	1,00	1,00	1,00
0,05	0,773	1,00	1,00	1,00
0,08	0,722	1,00	0,98	0,97
0,10	0,695	0,95	0,77	0,65
0,12	0,671	0,66	0,37	0,43
0,14	0,650	0,36	0,30	0,29
0,20	0,598	0,41	0,30	—

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		K_2SO_4		
0,00125	0,754	1,01	1,01	1,02
0,00250	0,671	1,00	1,00	1,00
0,00265	0,658	0,46	0,46	0,45
0,00325	0,630	0,20	0,21	0,21
0,00375	0,614	0,20	0,20	0,20
0,00500	0,569	0,20	0,20	0,20
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,00025	0,669	0,97	0,97	0,97
0,00050	0,567	0,96	0,95	0,94
0,00075	0,499	0,93	0,93	0,92
0,00100	0,448	0,81	0,81	0,82
0,00125	0,408	0,31	0,31	0,31
0,00550	0,374	0,17	0,17	0,17
0,00200	0,321	0,15	0,15	0,15
0,00250	0,281	0,15	0,14	0,14

$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:16, Methode Wannow.

		KCl		
0,04	0,794	1,00	1,00	1,00
0,06	0,754	1,00	1,00	1,00
0,10	0,695	1,00	0,99	0,97
0,11	0,683	0,985	0,94	0,89
0,14	0,650	0,875	0,57	0,52
0,15	0,640	0,72	0,51	0,49
0,16	0,631	0,54	0,48	0,47
0,20	0,598	0,45	0,44	0,44
		K_2SO_4		
0,00120	0,759	0,97	0,96	0,91
0,00140	0,742	0,98	0,98	0,98
0,00150	0,734	0,63	0,58	0,58
0,00160	0,727	0,20	0,20	0,20
0,00170	0,720	0,20	0,18	0,20
,000200	0,700	0,19	0,19	0,19
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,00025	0,669	0,97	0,97	0,98
0,00050	0,567	0,91	0,92	0,93
0,00060	0,537	0,77	0,79	0,80
0,00070	0,511	0,57	0,56	0,56
0,00075	0,499	0,49	0,48	0,48
0,00100	0,448	0,40	0,40	0,40
0,00150	0,374	0,40	0,40	0,40
0,00250	0,281	0,41	0,41	0,41

$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:32, Methode Wannow.

		KCl		
0,04	0,794	1,00	1,00	1,00
0,08	0,722	1,00	1,00	1,00
0,10	0,695	0,99	0,99	0,98
0,14	0,650	0,98	0,88	0,80
0,16	0,631	0,90	0,74	0,67
0,18	0,614	0,76	0,66	0,65
		K_2SO_4		
0,000250	0,882	1,01	1,01	1,01
0,000500	0,837	1,01	1,00	1,00
0,000625	0,819	1,00	1,00	1,00
0,000725	0,807	0,86	0,90	0,90
0,000750	0,804	0,82	0,82	0,79
0,000800	0,798	0,62	0,62	0,62

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,00010	0,776	0,99	0,97	0,97
0,00015	0,733	0,97	0,97	0,97
0,00020	0,698	0,97	0,96	0,97
0,00025	0,669	0,94	0,92	0,94
0,00030	0,644	0,89	0,91	0,91
0,00035	0,622	0,82	0,83	0,82
0,00040	0,602	0,75	0,77	0,77
0,00045	0,584	0,73	0,73	0 71
		$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:64, Methode Wannow.		
		KCl		
0,04	0,794	1,01	1,01	1,01
0,06	0,754	0,99	1,00	1,00
0,05	0,722	1,00	1,00	1,00
0,10	0,695	1,00	1,00	1,00
0,12	0,671	1,00	0,99	0,92
0,14	0,650	0,97	0,89	0,86
0,15	0,640	0,93	0,84	0,83
0,16	0,631	0,91	0,83	0,83
		K_2SO_4		
0,000125	0,905	1,00	1,00	1,00
0,000250	0,882	1,00	1,00	1,00
0,000375	0,857	0,92	0,94	0,94
0,000400	0,853	0,82	0,82	0,82
0,000425	0,848	0,76	0,75	0,75
0,000450	0,844	0,72	0,72	0,72
0,000475	0,840	0,72	0,70	0,70
0,000500	0,837	0,68	0,68	0,68
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000020	0,893	1,00	1,00	1,00
0,000030	0,870	0,99	0,99	0,99
0,000040	0 852	0,99	0,99	0,99
0,000045	0,843	1,00	1,00	1,00
0,000050	0,836	0,99	0,99	0,99
0,000100	0,776	0,99	0,99	0,99
0,000150	0,733	0,94	0,94	0,95
0,000200	0,698	0,90	0,90	0,90
0,000250	0,669	0,87	0,87	0,88
0,000300	0,644	0,88	0,88	0,89
		$Fe(OH)_3$-Sol, Verdünnung 1:128, Methode Wannow.		
		KCl		
0,06	0,754	1,00	1,00	1,01
0 08	0,722	1,01	1,01	1,01
0,10	0,695	1,00	0,96	0,97
0,12	0,671	1,00	0,97	0,97
0,16	0,63	0,99	0,93	0,97
		K_2SO_4 (größere Schichtdicke: 5mal normal)		
0,000125	0,915	1,00	0,99	0,98
0,00017	0,901	1,00	1,00	1,00
0,000208	0,891	1,00	1,00	1,00
0,000233	0,885	0,71	0,67	0,67
0,000242	0,883	0,58	0,56	0,56
0,000250	0,882	0,585	0,57	0,585
0,000275	0,876	0,44	0,38	0,40
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000025	0,881	1,00	1,00	1,00
0,000040	0,797	1,00	1,00	1,00
0,000090	0,786	0,97	0,99	0,99
0,000100	0,776	0,94	0,96	0,96
0,000150	0,733	0,94	0,94	0,94
0,000250	0,669	0,94	0,93	0,93

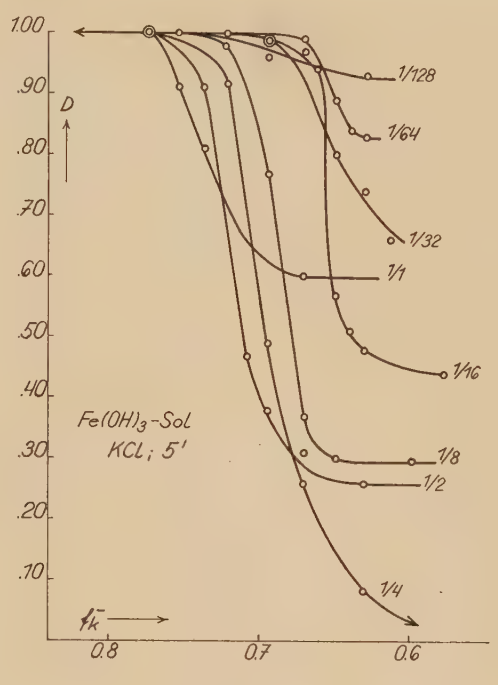


Fig. 11

regelmäßige S-Kurven für die Funktion D, f_K mit gut zu bestimmenden Wendepunkten. Die Kurven wurden nach einer Koagulationszeit von 5 Minuten ermittelt. Aus besonderen, gleich zu erörternden Gründen sind außer den Wendepunkten auch noch die m_K- und f_K-Werte ermittelt worden, welche einer Verminderung der Anfangsdurchlässigkeit um 10 Proz. entsprechen.

Vergleicht man die drei zusammenfassenden Fig. 11, 12 und 13, die also auf jedem Kurvenblatt die Wirkung eines Elektrolyten bei verschiedenen Solkonzentrationen darstellen, so findet man folgende interessanten Unterschiede:

Tabelle VIII. f_K-Werte der Wendepunkte. ($Fe(OH)_3$-Sol, Methode Wannow, 5 Minuten.)

Relative Solkonz.	KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,74	0,36	—
$^1/_2$	0,72	0,48	0,21
$^1/_4$	0,70	0,56	0,31
$^1/_8$	0,69	0,66	0,44
$^1/_{16}$	0,66	0,73	0,54
$^1/_{32}$	**0,64**	0,80	**0,64**
$^1/_{64}$	0,65	0,85	0,74
$^1/_{128}$	0,68	0,88	0,78

Tabelle IX. f_K-Werte bei Herabsetzung der relativen Durchlässigkeit um 10 Proz. ($Fe(OH)_3$-Sol, Methode Wannow, 5 Minuten.)

Relative Solkonz.	KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,75	0,36	—
$^1/_2$	0,74	0,48	0,29
$^1/_4$	0,72	0,59	0,36
$^1/_8$	0,70	0,66	0,47
$^1/_{16}$	0,67	0,74	0,56
$^1/_{32}$	**0,65**	0,81	**0,64**
$^1/_{64}$	0,64	0,86	0,70
$^1/_{128}$	—	0,89	—

Die Endwerte der Durchlässigkeit (D), bei denen also die Koagulation vollständig geworden ist, liegen je nach der Solkonzentration ganz verschieden hoch. Anders ausgedrückt: Die Koagulation erfolgt je nach der Solkonzentration bei ganz verschiedenen Trübungswerten. Die Koagulate sind je nach der Solkonzentration qualitativ verschieden, also entweder von verschiedener Teilchengröße, verschiedener Teilchenzahl oder aber von verschiedener optischer Packungsdichte.

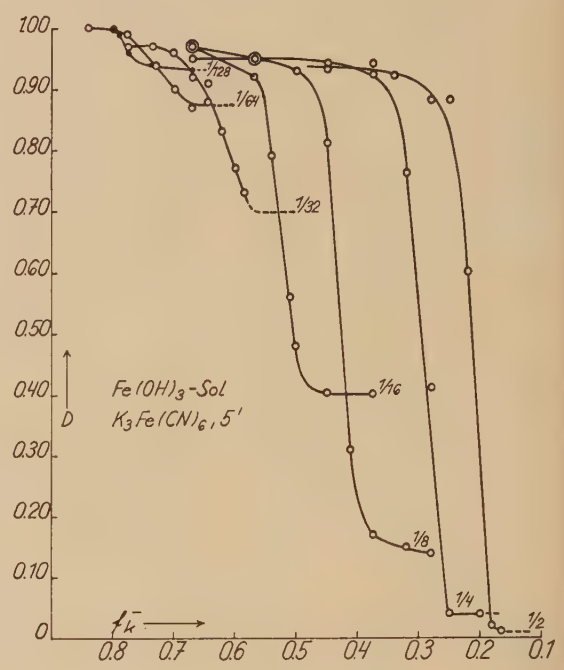


Fig. 13

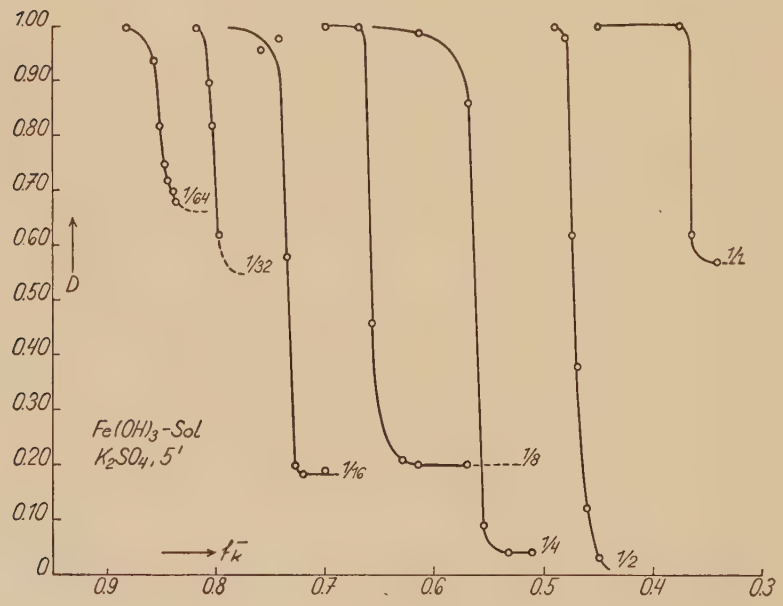


Fig. 12

Im einzelnen ergibt sich noch folgender Unterschied je nach der Wertigkeit des dominierenden Ions: Beim KCl (vgl. Fig. 7) koaguliert das unverdünnte Sol bei einer mittleren Durchlässigkeit (Teilchengröße, Packungsdichte), beim Verdünnen des Sols auf $^1/_2$ und $^1/_4$ wird der Endwert von D zunehmend kleiner, die Trübung bei der Flokkung also immer stärker. Die Koagulate müssen also bei der Verdünnung entweder feinkörniger sein als bei der Koagulation des unverdünnten Sols — wir befinden uns ja nicht mehr im Gebiet der Rayleigh'schen, sondern im Gebiet der Brechungstrübung — oder aber es entstehen Aggregate von größerer optischer Packungsdichte. Bei noch weiterer Verdünnung ändern sich aber die Verhältnisse im entgegengesetzten Sinne. Bei der Verdünnung $^1/_{32}$ und noch geringeren Konzentrationen ist der Endwert der Durchlässigkeit, bei der Koagulation stattfindet, wieder höher als beim Anfangssol. Hier spielt offenkundig die absolute Zahl sowohl der Primärteilchen als auch der Flocken wieder die Hauptrolle, da bei äußerst verdünnten Solen die Durchlässigkeit natürlich unter allen Versuchsverhältnissen bzw. bei allen Zuständen des Sols sehr groß sein wird.

Bei den beiden höherwertigen Salzen (Fig. 12 und 13) finden wir bis auf die Werte des unverdünnten Sols nur eine monotone Änderung der *D*-Endwerte mit steigender Verdünnung des Sols. Das konzentrierteste Sol koagulierte bei geringster Durchlässigkeit (stärkster Trübung), und die Trübung der geflockten Systeme wird ständig kleiner mit zunehmender Solverdünnung. Die Verhältnisse bei den konzentriertesten Solen fallen heraus darum, weil bei ihnen eine spezifische Elektrolytwirkung auftritt, nämlich thixotrope Gelatinierung. Es wird in einer späteren Arbeit auf diese Erscheinungen, insbesondere auf die interessanten optischen Effekte bei der thixotropen Sol-Gel-Umwandlung eingegangen werden.

In übersichtlicher Weise sind diese Verhältnisse in Tabelle X und Fig. 14 dargestellt. Als

Tabelle X. Chemogenes $Fe(OH)_3$-Sol.

v	log v	*D*-Endwert KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,000	0,60	(0,57gel.)	(gelatin.)
$^1/_2$	0,699—1	0,26	0,02	0,01
$^1/_4$	0,380—1	0,03	0,04	0,04
$^1/_8$	0,097—2	0,30	0,20	0,14
$^1/_{16}$	0,796—2	0,44	0,19	0,40
$^1/_{32}$	0,459—2	0,64	0,55	0,70
$^1/_{64}$	0,194—2	0,83	0,68	0,88
$^1/_{128}$	0,893—3	0,93	—	0,93

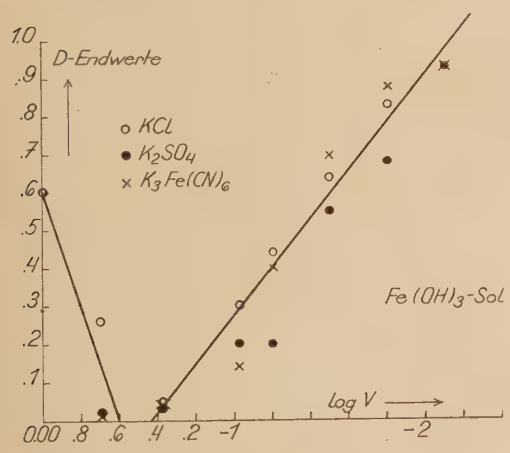


Fig. 14

Abszisse erscheint in Fig. 14 der Logarithmus der Verdünnung, als Ordinaten sind die *D*-Endwerte aufgetragen. Man erkennt trotz der (wegen der Extrapolation) beträchtlichen Streuung, daß im Gebiete der größeren Verdünnungen die Enddurchlässigkeit direkt proportional dem Logarithmus der Verdünnung zunimmt. Man erkennt weiterhin, daß ausgesprochen beim KCl, angedeutet aber auch bei den anderen zwei Salzen, ein zweiter linker Ast vorliegt, bei dem umgekehrt die Durchlässigkeit abnimmt mit zunehmender Verdünnung des Sols. Man kann also für alle drei Elektrolyte das Vorhandensein eines Minimums der Enddurchlässigkeit bei einer mittleren Verdünnung annehmen, nur liegt der linke Ast im Falle der höherwertigen Ionen bei Solkonzentrationen außerhalb des Meßbereichs.

Das Vorliegen eines Minimums bedeutet die gleichzeitige Beteiligung zweier Faktoren der Durchlässigkeit im entgegengesetzten Sinne. Der rechte Kurvenast, der den größeren Teil des Meßbereichs beherrscht, ist leicht verständlich: Das Sol verarmt immer mehr an Teilchen, die ständig abnehmende Teilchenzahl erklärt die ständige Zunahme der Enddurchlässigkeit bei der Koagulation. Für den linken, absteigenden Ast kann nur eine Variation der anderen zwei Variablen der Trübung: Teilchengröße oder optische Packungsdichte herangezogen werden. Im ersteren Falle müßte man annehmen, daß zunächst mit steigender Verdünnung des Sols die Teilchen kleiner werden. Bei Heranziehung der optischen Pakkungsdichte wäre zu folgern, daß bei geringerer Anfangszahl von Teilchen diese bei gleichem Elektrolytzusatz stärker dehydratisiert werden, als dies im unverdünnten Sol mit seiner großen Teilchenzahl möglich ist. Beide Faktoren würden also im selben Sinne wirken und die Durchsichtigkeitsabnahme bei den ersten Solverdünnungen verständlich machen.

Bekanntlich hat H. A. Wannow[3]) bereits gefunden, daß bei Verwendung verschiedenwertiger Elektrolyte die ausfallenden Koagulate ganz verschieden sein können. Ein mit KCl ausgeflocktes As_2S_3-Koagulat ist viel feinkörniger als ein mit $AlCl_3$ ausgeflocktes. Es ist von Interesse, daß sich nunmehr herausstellt, daß auch schon bei verschiedener Konzentration des Soles Teilchengröße und optische Packungsdichte der Koagulate systematische Variationen zeigen.

6. Die Prüfung der Burton'schen Regel erfolgt graphisch in den Fig. 15—18. Die zugrunde liegenden Zahlen finden sich in Tabelle IX. Die ersten beiden Figuren (15 und 16) zeigen zunächst die Prüfung in der früheren elementaren Form, nur daß statt der m_K-Werte selbst ihre Logarithmen als Ordinaten aufgetragen sind. Fig. 15 bezieht sich auf die nach der Wannowschen Methode bestimmten „Wendepunkte" zur Kennzeichnung der erfolgten Koagulation. Fig. 16

[3]) H. A. Wannow, Kolloid-Z. **77**, 46 (1936); Wannow und K. Hoffmann, ibid. **79**, 160 (1937).

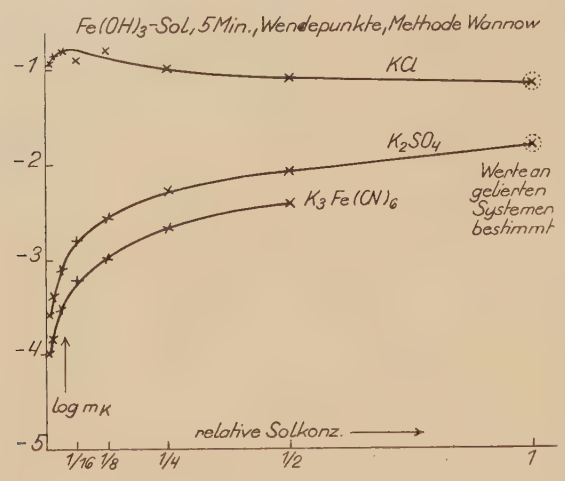


Fig. 15

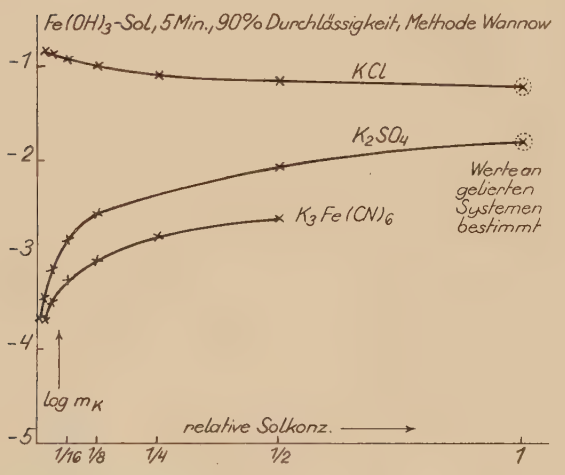


Fig. 16

zeigt ausnahmsweise m_K-Werte, die beim Schneiden der S-Kurven nach einer Verminderung der Durchlässigkeit um 10 Proz. erhalten werden. Hier werden also — entsprechend dem vielfach geübten Brauch bei Koagulationsmessungen — solche Elektrolytkonzentrationen als kennzeichnend für die Flockung angesehen, welche die Durchlässigkeit des Sols in der gleichen Zeit um den gleichen Betrag herabsetzen. Beide Figuren zeigen in bezug auf das ein- und das dreiwertige Ion normales Zutreffen der Burton'schen Regel: Die KCl-Kurve verläuft am höchsten, die Kaliumferricyanid-Kurve am niedrigsten; die Kurven haben einander entgegengesetzte Krümmung. Auch das zweiwertige Sulfat-Ion ordnet sich insofern der Burton'schen Regel unter, als seine Kurve zwischen den anderen zwei verläuft. Nur ist es etwas ungewöhnlich, daß die SO_4-Kurve eine so starke Krümmung zeigt. Normalerweise verläuft die Kurve des zweiwertigen Ions innerhalb des üblichen Meßbereichs annähernd horizontal. Diese Anomalie weist auf Nebenwirkungen des SO_4-Ions hin, z. B. chemische Nebeneffekte. Auch bei den negativen As_2S_3-Solen sind übrigens solche spezifische Wirkungen des SO_4-Ions bei der Koagulation beobachtet worden[4]).

Unter Heranziehung der f_K-Werte geben die Fig. 17 und 18 die entsprechende Prüfung der Burton'schen Regel. Bei dieser Art der Prüfung fällt die SO_4-Kurve noch deutlicher heraus. Hier scheint sich nun ein eklatanter Widerspruch zwischen dem Verhalten des $Fe(OH)_3$-Sols und dem typischen Verhalten des CuO-Sols zu ergeben. Wie aus Fig. 3 und 4 (s. oben) hervorgeht, desgleichen aus Fig. 1a und 1b der vorangehenden Arbeit, ist die Lage der KCl- und der $K_3Fe(CN)_6$-Kurven bei den beiden Darstellungsformen (log m_K, c_{Sol} und f_K, c_{Sol}) invers zueinander. Während bei der ersteren Darstellungsform die KCl-Kurve zuunterst verläuft, ist es bei Heranziehung der f_K-Werte normalerweise gerade umgekehrt; die $K_3Fe(CN)_6$-Kurve verläuft am höchsten. Vergleicht man nun aber Fig. 17 und 18 mit Fig. 15 und 16, so findet man dieselbe Lage der ein- und dreiwertigen Ionenkurve bei beiderlei Darstellungsformen. In beiden Fällen liegt die KCl-Kurve zuoberst.

Dieser Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer und verschwindet bei eingehender Betrachtung von Fig. 17 und 18. In der durch die A. K.-Theorie erweiterten Burton'schen Regel wird ein Schneiden der KCl- und $K_3Fe(CN)_6$-Kurven bei mittleren Solkonzentrationen verlangt. In diesem Schnittpunkt gilt dann der I. A. K.-Satz quantitativ. Beim CuO-Sol (aber auch beim Al_2O_3-Sol) haben wir, wie die Fig. 4a und 4b zeigen, einen solchen Schnittpunkt gefunden. Auch das $Fe(OH)_3$-Sol zeigt einen Schnittpunkt, wobei wir freilich von der herausfallenden SO_4-Kurve absehen müssen. Nur liegt im Falle des $Fe(OH)_3$-Sols dieser Schnittpunkt bei außerordentlich kleinen Solkonzentrationen, während er umgekehrt beim CuO-Sol unmittelbar vor den größten erreichbaren Solkonzentrationen festzustellen ist. Die Asymmetrie der Kurven in Fig. 4a und 4b einerseits, der Kurven in Fig. 17 und 18 anderseits ist also von gerade entgegengesetzter Art. Der Schnittpunkt liegt beim CuO-Sol ganz weit rechts, beim $Fe(OH)_3$-Sol ganz weit links. Rechts und links vom Schnittpunkt ist aber naturgemäß die Lage der Kurven umgekehrt.

[4]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **73**, 311ff. (1935).

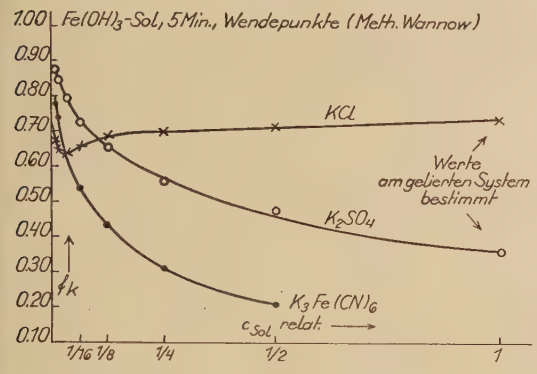


Fig. 17

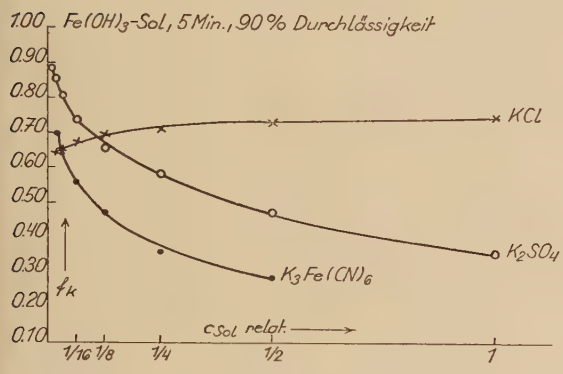


Fig. 18

Auch beim CuO-Sol haben wir ein rudimentäres Gebiet rechts vom Schnittpunkt, bei dem die Lage der Kurven in der f_K, c_{Sol}-Darstellung dieselbe ist, wie bei der log m_K, c_{Sol}-Darstellung. In dem rudimentären Gebiet links vom Schnittpunkt entspricht auch in Fig. 17 und 18 die Lage der Kurven dem normalen Verhalten bei dieser Darstellungsform.

Für die einfache qualitative Burton'sche Regel hat insbesondere C. H. Sorum mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß sie auch für positive Sole gilt, falls man hochgereinigte Systeme koaguliert. Eine Prüfung der durch die A. K.-Theorie erweiterten Burton'schen Regel ist an den Sorum'schen Solen freilich noch nicht erfolgt. Vorliegende Versuche ergeben, daß trotz der geringen Leitfähigkeit für ein so hoch konzentriertes $Fe(OH)_3$-Sol die Reinigung noch keineswegs so weit getrieben werden konnte, daß das Verhalten der chemogenen Sole demjenigen der elektrogenen in bezug auf die erweiterte Burton'sche Regel gleich ist. Als Hauptunterschied zwischen dem elektrolytreicheren und dem elektrogenen Sol ergibt sich eine extreme Verschiebung der Schnittpunkte. Beim elektrogenen Sol liegt dieser bei sehr hohen Solkonzentrationen, beim chemogenen umgekehrt bei sehr kleinen f_K-Werten. Es wäre eine interessante weitere Aufgabe, die allmähliche Verschiebung dieser Schnittpunkte nach höheren Solkonzentrationen mit weiterer Entsalzung des $Fe(OH)_3$-Soles (z. B. mit Hilfe der Elektrodekantation) experimentell zu verfolgen.

7. Die Annahme, daß das Verhalten des bis zur Koagulationsgefahr gereinigten chemogenen Sols wegen seines trotzdem größeren Elektrolytgehaltes nicht genau mit dem des elektrogenen Sols übereinstimmt, läßt sich noch durch folgende Versuche stützen: Ein chemogenes Sol wurde mittels Leitfähigkeitswassers auf den gleichen Eisengehalt wie ein elektrogenes Sol gebracht. Der Fe-Gehalt betrug in beiden Fällen 0,070 g Fe/Liter. Die Leitfähigkeit war beim elektrogenen Sol $7{,}1 \cdot 10^{-6}$, beim chemogenen Sol gleicher Konzentration noch immer $0{,}9 \cdot 10^{-5}$.

Mittels der Zentrifugiermethode wurde die Stabilität gegenüber den drei flockenden Salzen untersucht. Es ergab sich für KCl, daß bei m_K 0,005 das elektrogene Sol quantitativ ausflockte, während das chemogene noch nicht koagulierte. Bei K_2SO_4 flockte eine Molarität von 0,00001 das elektrogene Sol, das chemogene indessen nicht. Ein gleichartiges Resultat ergab die Koagulation mit $K_3Fe(CN)_6$. Diese erheblich größere Stabilität des chemogenen Sols ist jedenfalls auf die Anwesenheit peptisierender Ionen zurückzuführen.

Auch äußerlich unterscheiden sich die Sole gleicher Konzentration durch ihren ganz verschiedenen Trübungsgrad. Unter denselben Bedingungen (mit Filter L 2 im parallelen Licht bei Untersuchung mit dem Trübungsmesser von Zeiss) ergab das elektrogene Sol eine Herabsetzung der Lichtdurchlässigkeit von 31 Proz., das chemogene dagegen nur eine solche von 2 Proz.

Messungen am $Cr(OH)_3$-Sol.

8. Die Messungen an $Cr(OH)_3$-Solen wurden ausschließlich nach der Methode von Wannow durchgeführt. Die Resultate finden sich in den Tabellen XI und XII und den Fig. 19 und vor allem 20.

Auch hier gibt es wieder sehr regelmäßige D, f_K-Kurven mit gut zu ermittelnden Wendepunkten. Wie gesetzmäßig sich diese Gestalt und Lage solcher Kurven mit der Verdünnung ändern können, zeigt die beistehende Fig. 19, in der die Meßdaten ausgewertet sind, die an einem nicht

Tabelle XI. $Cr(OH)_3$-Sol (Probesol) nicht gealtert, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
Flockung mit $K_3Fe(CN)_6$				
0,00025	0,669	0,97	0,97	0,97
0,00050	0,567	0,65	0,66	0,65
0,00055	0,551	0,57	0,56	0,56
0,00060	0,537	0,38	0,38	0,37
0,00076	0,499	0,06	0,06	0,06
0,00085	0,477	0,06	0,06	0,06
0,00100	0,448	0,03	0,03	0,03
0,00250	0,281	0,03	0,03	0,03
$K_3Fe(CN)_6$ Verdünnung 1:2				
0,00015	0,733	0,98	0,98	0,98
0,00025	0,669	0,71	0,72	0,71
0,00030	0,644	0,55	0,53	0,53
0,000325	0,633	0,55	0,55	0,53
0,00035	0,622	0,23	0,22	0,24
0,000375	0,612	0,29	0,27	0,22
0,00045	0,584	0,23	0,23	0,23
$K_3Fe(CN)_6$ Verdünnung 1:4				
0,0001	0,776	1,00	1,00	1,00
0,00015	0,733	0,82	0,815	0,81
0,000175	0,715	0,76	0,74	0,72
0,00020	0,696	0,55	0,53	0,51
0,000225	0,683	0,51	0,51	0,51
0,00025	0,669	0,45	0,45	0,45
0,00030	0,644	0,43	0,41	0,43
0,00035	0,622	0,43	0,41	0,41
$K_3Fe(CN)_6$ Verdünnung 1:8				
0,00005	0,836	0,99	0,99	0,99
0,000075	0,803	0,93	0,93	0,93
0,000100	0,776	0,89	0,88	0,86
0,000150	0,733	0,72	0,70	0,68
0,000250	0,669	0,68	0,65	0,67
0,000300	0,644	0,65	0,65	0,65
0,000400	0,602	0,67	0,67	0,65

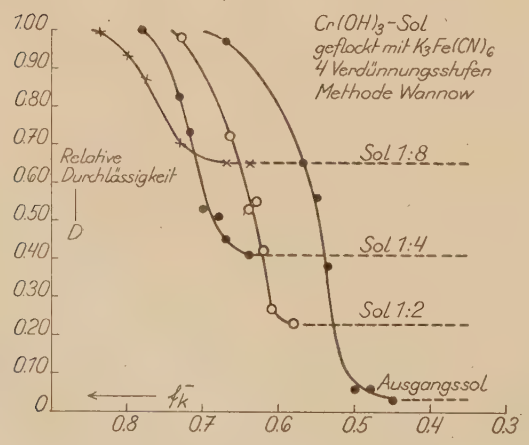


Fig. 19

Tabelle XII. $Cr(OH)_3$-Sol, Gehalt 1,66 g/Liter, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
KCl				
0,050	0,773	0,97	0,97	0,96
0,075	0,730	0,94	0,94	0,94
0,100	0,695	0,92	0,90	0,90
0,125	0,666	0,86	0,83	0,83
0,150	0,640	0,80	0,73	0,70
0,175	0,612	0,54	0,41	0,36
0,225	0,579	0,12	0,07	0,06
0,250	0,562	0,06	0,04	0,04
K_2SO_4				
0,00060	0 823	0,96	0,95	0,95
0,00090	0,787	0,84	0,84	0,85
0,00110	0,768	0,75	0,73	0,71
0,00125	0,754	0,19	0,19	0,18
0,00150	0,734	0,12	0,12	0,11
0,00200	0,700	0,10	0,10	0,10
$K_3Fe(CN)_6$				
0,000250	0,669	0,96	0,95	0,95
0,000375	0,612	0,83	0,81	0,81
0,000500	0,567	0,37	0,36	0,36
0,000600	0,537	0,45	0,45	0,45
0,000750	0,499	0,06	0,04	0,04
0,001000	0,448	0,05	0,05	0,05
0,001500	0,374	0,04	0,04	0,04

$Cr(OH)_3$-Sol, 1:2, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
KCl				
0,100	0,695	0,97	0,96	0,95
0,125	0,666	0,95	0,94	0,94
0,150	0,640	0,92	0,92	0,91
0,175	0,618	0,89	0,86	0,84
0,188	0,605	0,80	0,71	0,67
0,200	0,598	0,79	0,69	0,65
0,225	0,579	0,64	0,47	0,42
0,250	0,562	0,46	0,32	0,29
0,400	0,483	0,34	0,33	0,33
K_2SO_4				
0,00025	0,882	1,00	1,00	1,00
0,00050	0,837	0,97	0,97	0,97
0,00063	0,819	0,90	0,89	0,89
0,00075	0,804	0,60	0,54	0,53
0,00088	0,790	0,35	0,35	0,35
0,00100	0,777	0,31	0,32	0,30
0,00125	0,754	0,30	0,29	0,29
$K_3Fe(CN)_6$				
0,00015	0,733	0,97	0,95	0,95
0,00020	0,698	0,94	0,94	0,94
0,00025	0,669	0,90	0,89	0,89
0,00030	0,644	0,74	0,73	0,73
0,00033	0,633	0,68	0,67	0,66
0,00035	0,622	0,36	0,32	0,32
0,00040	0,602	0,20	0,20	0,20

$Cr(OH)_3$-Sol, 1:4, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
0,075	0,730	1,00	0,99	1,00
0,100	0,695	0,97	0,96	0,95
0,125	0,666	0,94	0,92	0,91
0,150	0,640	0,87	0,82	0,79
0,175	0,618	0,76	0,65	0,63
0,200	0,598	0,65	0,54	0,50
0,225	0,579	0,53	0,42	0,40
0,250	0,562	0,44	0,36	0,35
0,300	0,532	0,16	0,14	0,13
0,400	0,483	0,16	0,14	0,13
		K_2SO_4		
0,000125	0,195	1,01	1,01	1,01
0,000250	0,882	1,00	0,99	1,00
0,000375	0,857	0,97	0,96	0,96
0,000500	0,837	0,80	0,76	0,75
0,000625	0,819	0,63	0,64	0,64
0,000750	0,804	0,57	0,45	0,39
0,001250	0,754	0,48	0,38	0,31
0,002000	0,700	0,49	0,39	0,33
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,00005	0,836	0,97	1,00	1,00
0,00010	0,776	0,94	0,98	0,98
0,00015	0,733	0,92	0,91	0,91
0,00018	0,715	0,86	0,85	0,85
0,00020	0,698	0,66	0,62	0,61
0,00025	0,669	0,46	0,46	0,38
0,00030	0,544	0,40	0,35	0,32
0,00040	0,602	0,37	0,32	0,22

$Cr(OH)_3$-Sol, 1:8, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
0,050	0,773	1,00	1,03	1,03
0,125	0,666	0,98	0,95	0,95
0,150	0,640	0,90	0,84	0,83
0,175	0,618	0,89	0,84	0,83
0,200	0,598	0,79	0,75	0,71
0,225	0,579	0,77	0,71	0,67
0,250	0,562	0,74	0,66	0,64
0,400	0,483	0,51	0,48	0,47
0,500	0,443	0,50	0,47	0,46
		K_2SO_4		
0,000125	0,915	1,00	1,00	1,00
0,000250	0,882	0,98	0,98	0,98
0,000500	0,837	0,81	0,83	0,83
0,000625	0,819	0,75	0,77	0,74
0,000750	0,804	0,75	0,72	0,68
0,001500	0,734	0,74	0,67	0,72
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000100	0,776	0,92	0,89	0,88
0,000125	0,753	0,82	0,81	0,81
0,000150	0,733	0,73	0,74	0,75
0,000175	0,715	0,69	0,68	0,70
0,000200	0,698	0,66	0,61	0,58
0,000250	0,669	0,65	0,63	0,57
0,000300	0,644	0,65	0,64	0,60

$Cr(OH)_3$-Sol, 1:16, Methode Wannow.

m_K	f_K	rel. Durchlässigkeit nach 2 Min.	5 Min.	7 Min.
		KCl		
		1. Meßreihe:		
0,05	0,773	1,01	1,01	1,01
0,10	0,695	1,00	1,00	1,00
0,15	0,640	0,99	0,99	0,99
0,20	0,598	0,98	0,97	0,96
0,25	0,562	0,94	0,91	0,89
0,35	0,506	0,90	0,86	0,85
		2. Meßreihe:		
0,10	0,695	1,00	1,00	1,00
0,15	0,640	1,00	0,99	0,99
0,20	0,598	0,97	0,96	0,96
0,25	0,562	0,95	0,92	0,91
0,30	0,532	0,91	0,87	0,85
0,35	0,506	0,90	0,86	0,84
0,40	0,483	0,88	0,86	0,85
		K_2SO_4		
0,00025	0,882	1,00	1,00	1,00
0,00038	0,857	0,96	0,95	0,94
0,00050	0,837	0,94	0,94	0,94
0,00063	0,819	0,92	0,92	0,92
0,00075	0,804	0,91	0,90	0,90
0,00100	0,777	0,87	0,87	0,87
0,00125	0,754	0,87	0,87	0,86
		$K_3Fe(CN)_6$		
0,000025	0,881	1,00	1,00	1,00
0,000050	0,836	0,98	0,98	0,98
0,000100	0,776	0,90	0,91	0,90
0,000150	0,733	0,86	0,85	0,85
0,000250	0,669	0,83	0,82	0,82
0,000300	0,644	0,83	0,83	0,83

f_K-Werte der Wendepunkte.
($Cr(OH)_3$-Sol, Methode Wannow, 5 Minuten.)

Relative Solkonz.	KCl	K_2SO_4	$K_3Fe(CN)_6$
1	0,63	0,77	0,57
$^1/_2$	0,60	0,80	0,63
$^1/_4$	0,60	0,82	0,70
$^1/_8$	0,59	0,83	0,75
$^1/_{16}$	0,56	0,84	0,78

näher definierten Probesol erhalten wurden. Es handelt sich um ein Sol, das während der Elektrodialyse aus dem Brintzinger'schen Apparat entnommen und mit $K_3Fe(CN)_6$ auf seine Koagulierbarkeit nach der Methode von Wannow untersucht wurde. Die Figur zeigt, wie mit fortschreitender Verdünnung die Durchlässigkeitskurven sich in einem regelmäßig abnehmenden Gebiet von D-Werten zusammenziehen und gleichzeitig in das Gebiet der kleineren f_K-Werte rücken. Auch die D-Werte des horizontalen Endastes ändern sich in regelmäßigen Abständen.

Die Prüfung der erweiterten Burton'schen Regel wird in Fig. 20 gegeben. Genau so wie beim Eisenoxyd-Sol fällt zunächst auch hier die SO_4''-

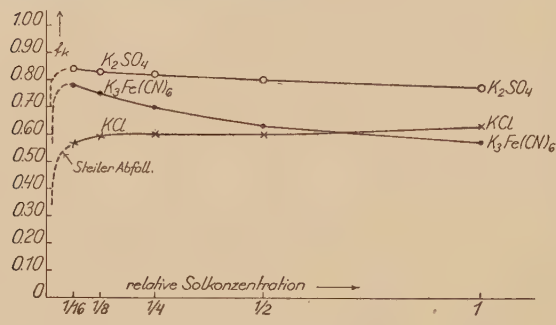


Fig. 20. $Cr(OH)_3$-Sol, 5 Min., Wendepunkte, Methode Wannow. [Bei kleineren Solkonzentrationen ist innerhalb der Versuchsdauer (5 Min.) eine Flockung nicht mehr meßbar.]

Kurve völlig heraus, so daß auch in diesem Falle an spezifische chemische Nebenwirkungen des Sulfat-Ions gedacht werden muß. Sieht man aber von dieser SO_4''-Kurve ab, so verhält sich die Cl'- und $Fe(CN)_6'''$-Kurve ganz genau so, wie es die erweiterte Burton'sche Regel erfordert. Im Gebiete kleiner Solkonzentrationen sind sowohl Lage wie Sinn der Krümmung der beiden Kurven regelgemäß. Es gibt bei mittlerer Solkonzentration einen Schnittpunkt beider Kurven und dann einen inversen Verlauf derselben.

Das ganz klare Bild dieser zwei Kurven bestätigt auch die Richtigkeit der Deutung des analogen Kurvenverlaufs im vorangehend besprochenen Falle der $Fe(OH)_3$-Sole.

Bei ausgesprochen suspensoiden Cr- bzw. Cr_2O_3- und Al_2O_3-Solen mit gut differenzierbaren Teilchen fanden Lottermoser und Riedel[5]) Umkehrung des Ladungssinnes beim Verdünnen. Freilich trat dieser Effekt erst bei extrem kleinen Konzentrationen, nämlich bei etwa 0,0027 g Cr/Ltr. auf. Das in dieser Arbeit untersuchte Chromoxydsol hatte jedoch die etwa 1000fache Konzentration wie das Lottermosersche System und war auch noch in der stärksten Verdünnung weit von dem erwähnten Umkehrpunkt entfernt, so daß Nebeneffekte durch Ladungsumkehrung beim Verdünnen bei den hier beschriebenen Untersuchungen unwahrscheinlich sind.

9. Zusammenfassend kann man über das Verhalten der zwei chemogenen Hydroxyd-Sole sagen, daß zunächst in beiden Fällen die Kurven für das zweiwertige $(SO_4)''$-Ion aus dem normalen, durch die Burton'sche Regel gegebenen Verlauf ganz herausfallen, so daß hier Nebenwirkungen sehr wahrscheinlich sind. In bezug auf das ein- und das dreiwertige Anion gehorcht das durch Elektrodialyse bis zur Koagulationsgrenze gereinigte Chromhydroxyd-Sol genau der Burton'schen Regel. Das in gleicher Weise gereinigte Eisenhydroxyd-Sol zeigt ebenfalls einen Schnittpunkt der Cl'- und $Fe(CN)_6'''$-Kurven und damit die richtige Lage der beiden Kurven zueinander. Doch liegt dieser Schnittpunkt beim $Fe(OH)_3$-Sol bei extrem kleinen Solkonzentrationen.

Einen solchen Schnittpunkt bei der kleinsten noch meßbaren Solkonzentration — und zwar für alle drei Wertigkeiten — fand übrigens auch H. A. Wannow[6]) für das TiO_2-Sol.

Zusammenfassung.

1. Die optische Methodik der quantitativen Koagulationsmessung von H. A. Wannow wurde in mehreren Beziehungen verbessert. Für die Koagulationsmessung sehr schwach getrübter bzw. sich bei der Flockung nur sehr schwach trübender Sole wurde eine neue Methodik entwickelt, nach der die Sol—Salz-Gemische zunächst zentrifugiert und dann mittels einer Tyndall-Vorrichtung auf einem drehbaren Versuchsgefäß-Gestell optisch auf das Verschwinden des Lichtkegels hin untersucht wurden.

2. Die Prüfung des elektrogenen CuO-Sols sowie des elektrogenen Al_2O_3-Sols ergab völlige Gültigkeit der erweiterten Burton'schen Regel auch für diese zwei positiven Sole. Das Verhalten stimmt in allen Einzelheiten überein z. B. mit dem des negativen As_2S_3-Sols.

3. Das Verhalten der chemogenen $Fe(OH)_3$- und $Cr(OH)_3$-Sole gegenüber der erweiterten Burton'schen Regel war etwas verwickelter. Zunächst fielen in beiden Fällen die Kurven für das SO_4''-Ion völlig heraus, so daß hier an spezifische, vielleicht chemische Nebenwirkungen gedacht werden muß. Die Lage der Cl'- und $Fe(CN)_6'''$-Kurven entsprach indessen in beiden Fällen der Burton'schen Regel. Nur liegt beim $Fe(OH)_3$-Sol der Schnittpunkt dieser beiden Kurven bei äußerst kleinen Konzentrationen, wie beim TiO_2-Sol auch schon von H. A. Wannow beobachtet wurde. Beim $Cr(OH)_3$-Sol liegt der Schnittpunkt wie im Normalfalle des negativen As_2S_3-Sols bei mittleren Konzentrationen.

[5]) A. Lottermoser und W. Riedel, Kolloid-Z. **51**, 30 (1930).

[6]) H. A. Wannow, Kolloid-Beih. **50**, 406 (1939), Fig. 26.

4. Je nach der Solkonzentration erfolgt die Koagulation bei verschiedenen Endwerten der Durchlässigkeit bzw. Trübung. Ausgehend von den konzentriertesten Solen erfolgt bei zunehmender Verdünnung die Koagulation unter Abnahme der Durchlässigkeit. Von einer mittleren Solkonzentration an erfolgt Koagulation bei weiterer Verdünnung umgekehrt unter Zunahme der Durchlässigkeit. In diesem zweiten größeren Gebiet ist die Zunahme der Enddurchlässigkeit annähernd (bei KCl sehr gut) proportional dem Logarithmus der Verdünnung. Eine Erklärung dieser Minimumkurve wird gegeben.

5. Zusammenfassend zeigen die Versuche strenge Gültigkeit der erweiterten Burton'schen Regel bei den sehr elektrolytarmen, schwach hydratisierten elektrogenen positiven Solen und prinzipielle Gültigkeit der Regel auch für die elektrolytreicheren, stärker hydratisierten chemogenen Hydroxyd-Sole, obschon hier die Verhältnisse etwas verwickelter sind. Dieser Unterschied entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß die Anwendung der A. K.-Theorie auf die Koagulationserscheinungen von Hydrosolen um so erfolgreicher ist, je ausgesprochener lyophob die Sole sind.

* * *

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wo. Ostwald, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Aus dem Laboratorium der Dai-Nippon Zelluloid K. K., Osaka, Japan.

Zur Chemie der Zelluloidbildung, VI.*)

Über die Wirkung des Plastifizierungsmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids.

Eine Betrachtung über die Konstitution des Zelluloids und das Verhalten des Molekülkomplexes im Gel.

Von Motoi Wadano (Osaka, Japan). (Eingegangen am 29. August 1940)

I. Einleitung.

Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung nahmen wir statt Kampfer andere Plastifizierungsmittel als zweite Komponente zur Herstellung von Zelluloid und untersuchten dessen mechanische Eigenschaften. Auf Grund der Ergebnisse werden Betrachtungen über die Struktur des Zelluloids angestellt und das Vorliegen wie auch das Verhalten eines Molekülkomplexes im Zelluloid diskutiert.

II. Dibutylphthalat als Plastifizierungsmittel.

Experimentelles.

Zur Anwendung gelangte die Nitrozellulose Präparat Nr. 2 der vorhergehenden Mitteilung. Als Plastifizierungsmittel diente Dibutylphthalat der I. G. Farbenindustrie; die Arbeitsweise war genau die gleiche wie in der vorigen Mitteilung. Da die Mischbarkeit der Nitrozellulose mit Dibutylphthalat unbegrenzt ist, können beide Komponenten in jedem Verhältnis miteinander gemischt werden; es wurde jedoch bei der praktischen Verarbeitung zum Zelluloid folgende Tatsache festgestellt. Das Zelluloid wird von 40 Proz. Dibutylphthalat ab ziemlich weich und kann nicht mehr mit Hilfe der Polierpresse poliert werden. Wenn der Plastifizierungsmittelgehalt 50 Proz. überschreitet, ist das Zelluloid schon sehr weich und zeigt kautschukartige Elastizität; bei über 65 Proz. Gehalt ließ sich keine zelluloidartige Masse mehr anfertigen.

Mechanische Eigenschaften.

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung bringt Tabelle I (Fig. 1, 2, 3).

Die Festigkeiten zeigen keine größeren Änderungen bis zu 20 Proz. Dibutylphthalat, fallen zwischen 20—50 Proz. beträchtlich stärker als bei Kampferzusatz und ändern sich nur wenig oberhalb von 50 Proz. Das Zelluloid, das mehr als 40 Proz. Dibutylphthalat enthält und schon elastische Eigenschaften zeigt, kann praktisch größere Festigkeiten haben als die in der Tabelle I gebrachten Werte, weil der Querschnitt nach Zerreißen einigermaßen demjenigen im ungespannten Zustande entspricht.

*) Vgl. V. Mitteilung, Kolloid-Z. **92**, 362 (1940).

Tabelle I.

Die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids, das Dibutylphthalat als Plastifizierungsmittel enthält.

Gehalt an Dibutylphthalat Proz.	Festigkeit		Dehnung			Elastizitätsmodul kg/qmm	Knitterfestigkeit	Verhältnis der Querschnitte vor und nach dem Zerreißen (Proz.)
	Fließgrenze kg/qmm	Zerreißpunkt kg/qmm	Elastische Proz.	Plastische Proz.	Gesamte Proz.			
0	6,5	9,3	4,5	7,2	20,0	144	8	78,4
5	6,4	9,3	4,3	6,8	20,5	149	28	80,4
10	6,1	9,2	4,2	6,6	21,0	145	32	77,0
15	5,8	9,0	3,9	5,0	23,5	149	40	82,4
20	4,3	8,7	2,9	3,8	28,2	148	67	75,8
25	3,7	8,2	2,8	3,8	31,9	132	68	74,4
30	2,7	7,2	2,3	4,2	34,2	117	139	70,5
35	2,0	6,5	2,0	5,2	41,6	100	190	66,9
40	1,3	4,4	3,3	3,8	44,0	39	199	76,3
45	0,75	3,9	2,1	3,2	51,2	36	285	76,8
50	0,20	2,1	1,5	2,0	50,1	13	433	86,1
55	—	1,1	—	2,0	79,0	0,139	1412	94,0
60	—	0,5	—	2,0	104,0	0,048	9500	90,6
65	—	0,1	—	2,0	104,0	0,0096	9970	88,7

Die Gesamtdehnung vergrößert sich mit der Menge des zugesetzten Dibutylphthalats. Der Anstieg wird besonders auffallend, wenn der Dibutylphthalatgehalt 50 Proz. überschreitet, und zwar findet man bis zu 100 Proz. Dehnung; Zelluloid aus Nitrozellulose und Kampfer zeigt im allgemeinen höchstens 40—50 Proz. Dehnung.

Die plastische Dehnung nimmt mit zunehmendem Plastifizierungsmittel stets ab. Bei der Gesamtdehnung macht sich die Tendenz bemerkbar, nach dem Zerreißen des Materials wieder den alten Zustand herzustellen, was bei Verwendung von Kampfer nicht zu beobachten war. Auch die Knitterfestigkeit zeigt unvergleichlich größere Werte, d. h. 1000—10000, wenn der Plastifizierungsmittelgehalt 50 Proz. übersteigt (vgl. Fig. 4).

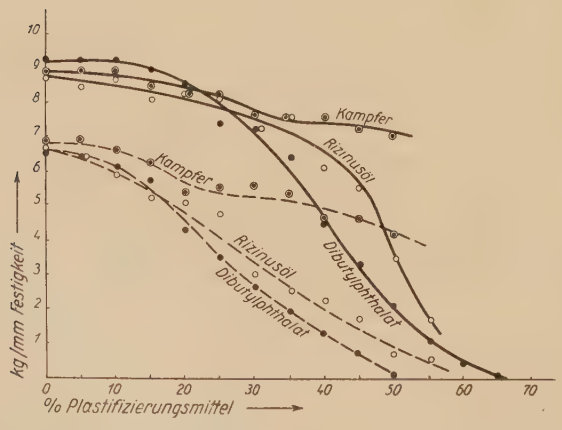


Fig. 1. Die Festigkeit des Zelluloids mit verschiedenen Plastifizierungsmitteln. (Die ausgezogenen Kurven betreffen die Reißfestigkeit, die gestrichelten Kurven die Fließgrenze.)

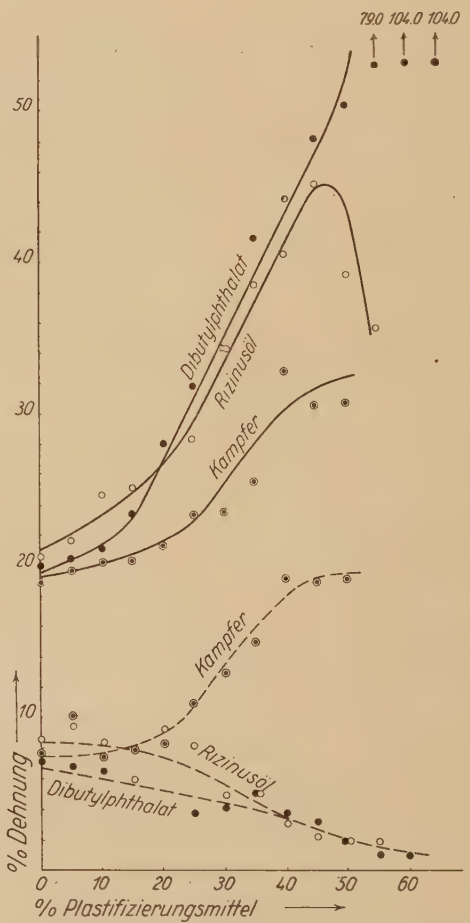


Fig. 2. Die Dehnung des Zelluloids mit verschiedenen Plastifizierungsmitteln. (Die ausgezogenen Kurven betreffen die Gesamtdehnung, die gestrichelten Kurven die plastische Dehnung.)

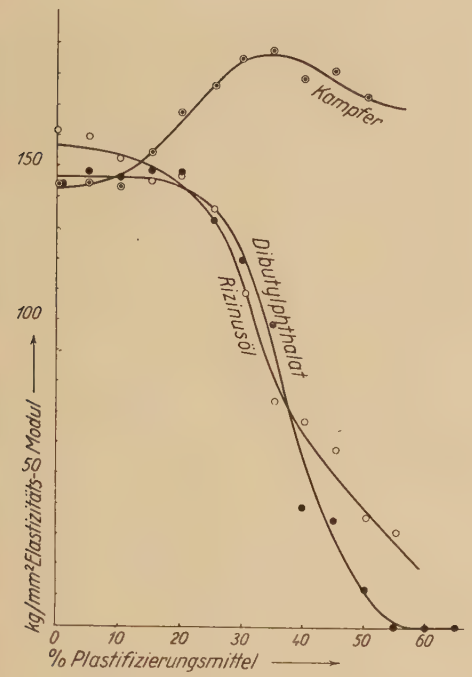


Fig. 3. Der Elastizitätsmodul des Zelluloids mit verschiedenen Plastifizierungsmitteln.

Der Elastizitätsmodul zeigt keinen großen Unterschied bis zu einem Gehalt von 25 Proz. Plastifizierungsmittel, er fällt zwischen 25—50 Proz. ab, bleibt oberhalb 50 Proz. konstant und zeigt kein Maximum wie im Fall des Kampfers.

Der Übergang vom plastischen Zustand der Nitrozellulose zum elastischen Zustand des Dibutylphthalatzelluloids läßt sich mit Hilfe ihrer Querschnittverhältnisse vor und nach dem Zerreißen noch besser veranschaulichen. Das Verhältnis wird bis zu 35 Proz. Plastifizierungsmittelgehalt kleiner, um oberhalb dieser Grenze anzusteigen. Bei 55 Proz. Dibutylphthalatgehalt liegt ein Maximum (vgl. Fig. 5).

Zusammenfassend ergibt sich, daß das Zelluloid mit Dibutylphthalat als Plastifizierungsmittel stärkere elastische Eigenschaften aufweist als dasjenige mit Kampfer. Die Existenz eines Minimums und Maximums beim Querschnittverhältnis weist darauf hin, daß auch hier, ähnlich wie beim Kampferzelluloid, zwei Arten von Teilchen bestehen, Teilchen nur aus Nitrozellulose und Teilchen aus einem Dibutylphthalat-Nitrozellulose-Komplex, die elastische Eigenschaften besitzen.

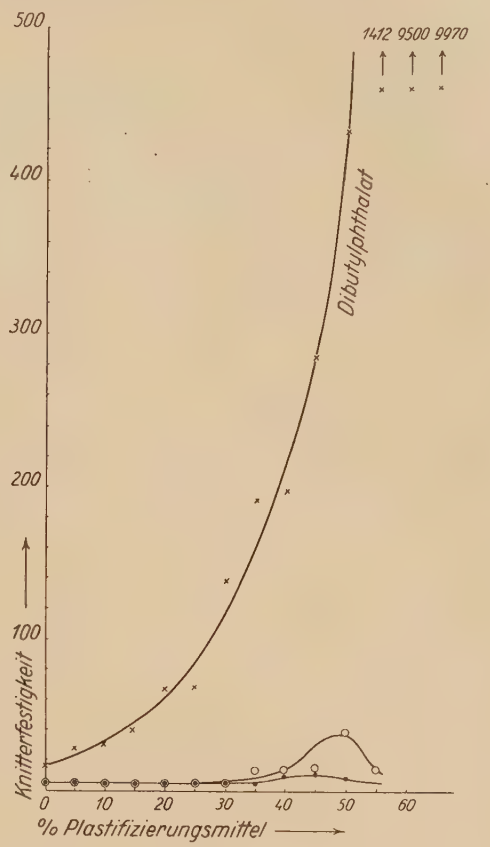


Fig. 4. Die Knitterfestigkeit des Zelluloids mit verschiedenen Plastifizierungsmitteln: ○ = Rizinusöl, ● = Kampfer.

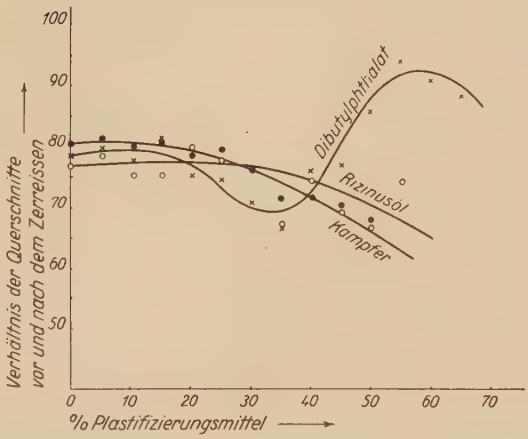


Fig. 5. Das Verhältnis der Querschnitte der Zelluloidproben mit verschiedenen Plastifizierungsmitteln vor und nach dem Zerreißen.

III. Rizinusöl als Plastifizierungsmittel.

Experimentelles.

Das Präparat Nr. 2 der Nitrozellulose der vorhergehenden Mitteilung wurde mit Rizinusöl zu Zelluloid verarbeitet. Obwohl sich der Rizinusölgehalt bis 55 Proz. erhöhen ließ, hat das Zelluloid, das mehr als 5 Proz. Rizinusöl enthält, starken Rizinusölgeruch und kann nicht mit Hilfe der Polierpresse poliert werden, ohne daß ein Teil des Rizinusöls aus der Masse herausgepreßt wird.

Mechanische Eigenschaften.

Die mechanischen Eigenschaften der Nitrozellulose-Rizinusöl-Produkte zeigen keine Besonderheiten, wie sie bei Verwendung von Kampfer oder Dibutylphthalat beobachtet wurden. Die gewonnenen Resultate zeigt Tabelle II und Fig. 1, 2 und 3.

Mit zunehmendem Gehalt an Plastifizierungsmittel werden die Festigkeiten, sowohl bei der Fließgrenze wie auch beim Zerreißpunkte, kleiner;

Tabelle II.

Die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids, das Rizinusöl als Plastifizierungsmittel enthält.

Gehalt an Rizinusöl	Festigkeit		Dehnung			Elastizitätsmodul	Knitterfestigkeit	Verhältnis der Querschnitte vor und nach dem Zerreißen (Proz.)
	Fließgrenze	Zerreißpunkt	Elastische	Plastische	Gesamte			
Proz.	kg/qmm	kg/qmm	Proz.	Proz.	Proz.	kg/qmm		
0	6,5	8,7	4,2	8,6	20,5	162	4,7	77,4
5	6,4	8,4	4,0	9,4	21,8	160	5,0	78,6
10	5,9	8,6	3,9	8,4	24,9	151	4,5	75,0
15	5,1	8,0	3,5	6,0	25,0	146	4,7	75,0
20	5,1	8,3	3,5	9,1	26,7	146	4,2	80,1
25	4,7	7,4	3,3	8,2	28,2	138	5,0	78,1
30	3,0	7,3	2,8	4,8	34,6	107	4,7	76,6
35	2,6	7,6	3,6	5,0	38,3	72	14,4	67,7
40	2,3	6,1	3,4	3,0	40,2	67	15,0	74,2
45	1,8	5,6	3,0	2,2	45,0	60	16,7	69,4
50	0,83	3,4	2,4	2,0	39,0	35	41,3	67,7
55	0,58	1,8	2,7	2,0	35,5	21	16,7	74,6

auch die plastische Dehnung wird kleiner, die Gesamtdehnung dagegen größer bis zu 50 Proz. Rizinusöl, in welchem Punkt die Grenze für die Homogenität der Produkte liegt. Die Dehnung zeigt weder plastische noch elastische Eigenschaften. Das Querschnittsverhältnis und der Elastizitätsmodul vermindern sich bei Rizinusölzusatz. Die Knitterfestigkeit zeigt ein kleines Maximum bei 50 Proz. Rizinusölgehalt, sein Absolutwert ist jedoch zu klein, als daß man daraus etwas entnehmen könnte.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das Rizinusöl dem Zelluloid keine bemerkenswerten Eigenschaften verleiht, und die Entstehung eines Molekülkomplexes in diesem Falle kaum anzunehmen ist.

IV. Die Konstitution des Zelluloids.

Wenn man die bisherigen Untersuchungen, insbesondere die optischen und röntgenographischen Untersuchungen über die Zelluloidbildung von K. Heß und Mitarbeitern[1]) in Betracht zieht, so ergibt sich zusammen mit den Ergebnissen der vorhergehenden Mitteilung nachfolgendes Bild über die Konstitution des Zelluloids.

Kampfer-Nitrozellulose-Zelluloid.

Unterhalb eines Kampfergehaltes von 15—20 Proz. (Mol Nitrogruppe : Mol Kampfer = 6:1 bei 16,5 Proz. Kampfer) sind die Änderungen der mechanischen Eigenschaften, z. B. Festigkeit, Dehnung, Elastizitätsmodul, Knitterfestigkeit und Querschnittsverhältnis, in Abhängigkeit vom Kampfergehalt verhältnismäßig gering. Die röntgenographische Untersuchung[2]) des Trinitrates zeigt nur das Diagramm der Nitrozellulose, die absorbierte Menge an Kampfer durch Nitrozellulose aus den Kampfer-Alkohol-Lösungen dieser Kampferkonzentration[3]) ist ebenfalls sehr gering.

Hiernach ergibt sich, daß in diesem kampferarmen Bereich keine grundsätzliche Änderung vorkommt und daß das Zelluloid nur aus Nitrozellulose-Einheiten besteht, die den Kampfer durch Adsorptionskräfte an ihrer Oberfläche bindet.

[1]) J. C. Derksen, J. R. Katz, K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 371 (1930); **151**, 145, 163, 172 (1930); K. Heß, T. Tomonari uns C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. B **16**, 374 (1932); M. Wadano, C. Trogus und K. Heß, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 159, 183, 232 (1935).

[2]) Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 154 (1930); Abt. B **30**, 196 (1935).

[3]) Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 175 (1935).

Oberhalb eines Gehaltes von 15—20 Proz. und unterhalb von 35—40 Proz. Kampfer (Mol Nitrogruppe : Mol Kampfer = 6:2 bei 28 Proz. Kampfer; Mol Nitrogruppe = Mol Kampfer = 2:1 bei 37,5 Proz. Kampfer) sind die Änderungen der mechanischen Eigenschaften mit dem Kampfergehalt sehr auffallend im Vergleich mit dem Gebiete unterhalb von 15—20 Proz. Kampfer.

Die optische Untersuchung ergibt, daß die positive Doppelbrechung in eine negative Doppelbrechung[4]) übergeht und im Röntgendiagramm das Diagramm der Nitrozellulose verschwindet, während ein neues Diagramm auftritt. Die durch die Nitrozellulose in einer Kampfer-Alkohol-Lösung von dieser Konzentration aufgenommene Menge Kampfer wird ebenfalls größer. In diesem Bereiche zeigt es sich, daß die Reaktion des Kampfers mit Nitrozellulose intramizellar wird und wahrscheinlich eine feste Lösung mit kontinuierlicher Löslichkeit zwischen Nitrozellulose-Einheiten und Kampfer-Nitrozellulose-Einheiten entsteht.

Im Gebiet oberhalb von 35—40 Proz. und unterhalb von 45 Proz. Kampfer erreichen die mechanischen Eigenschaften, z. B. Festigkeit und Dehnung, die Kampferaufnahme aus Kampfer-Alkohol-Lösungen und die optischen Eigenschaften Optimalwerte. Der Elastizitätsmodul zeigt ein ausgeprägtes Maximum und die röntgenographische Untersuchung ergibt ein ganz neues deutliches Diagramm. In diesem Bereich ist der Übergang der Nitrozelluloseteilchen in Kampfer-Nitrozellulose-Teilchen beendet, und das Zelluloid besteht hauptsächlich nur noch aus diesen Komplexen.

Oberhalb eines Gehaltes von 45 Proz. Kampfer existiert im Zelluloid eine feste Lösung von Kampfer-Nitrozellulose-Teilchen und Kampfer. Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze, d. h. oberhalb von 55 Proz. Kampfer (Mol Nitrogruppe: Mol Kampfer = 1:1) verschwimmt das Röntgendiagramm, die Nitrozellulose quillt stark in der Kampfer-Alkohol-Lösung dieser Konzentration, die mechanischen Eigenschaften fallen und der Kampfer kristallisiert aus dem Zelluloid aus, d. h. der Gelzustand wird zerstört.

Die vorzüglichen Eigenschaften von technischem Zelluloid, das immer 20—40 Proz. Kampfer enthält, können auf die Bildung des Kampfer-Nitrozellulose-Komplexes, der bei 35—40 Proz. Kampfergehalt am stärksten in Erscheinung tritt, zurückgeführt werden. Das Molverhältnis dieses Komplexes läßt sich aus dem optischen Umwandlungspunkt (37,0 Proz. Kampfer), aus dem Maximum des Elastizitätsmoduls (gegen 35 Proz. Kampfer) und aus dem Optimalwert der elastischen Dehnung (35—40 Proz. Kampfer) als Mol Nitrogruppe : Mol Kampfer = 2:1 bestimmen. Auch der aus den Kampferaufnahmeversuchen in Kampfer-Alkohol-Lösung gewonnene Wert von 1,5 Mol Kampfer:1 Mol Trinitrat stimmt hiermit überein, wenn man das Trinitrat als einzelnes Teilchen in der Nitrozellulose betrachtet. Es ist nur noch nicht sicher festzustellen, ob in der Nitrozellulose das Dinitrat auch als einheitliches Teilchen[5]) vorliegen kann. Allerdings ist es soweit sicher, daß in diesem Komplex zwischen Nitrozellulose und Kampfer ein stöchiometrisches Verhältnis besteht, in dem ein Mol Kampfer zwei Nitrogruppen binden.

Dibutylphthalat - Nitrozellulose - Zelluloid.

Über die Wirkung der Gegenwart von Dibutylphthalat auf Nitrozellulose liegen leider zu wenig Versuche in der Literatur vor. Aus den Ergebnissen der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der aus diesen Komponenten hergestellten Produkte dürfte analog wie im Falle Kampfer-Nitrozellulose geschlossen werden, daß hier ein Molekülkomplex vorliegt. Im Gebiet unterhalb eines Gehaltes von 15—20 Proz. Dibutylphthalat treten keine bemerkenswerten Änderungen in bezug auf die mechanischen Eigenschaften hervor, danach besteht das System nur aus Nitrozelluloseteilchen, die oberflächlich Dibutylphthalat absorbiert haben.

Anders liegen die Verhältnisse im Gebiet oberhalb 20 Proz. und unterhalb 50 Proz. Dibutylphthalatgehalt. Mit zunehmendem Gehalt an Plastifizierungsmittel nimmt die Festigkeit sehr stark ab, während die Knitterfestigkeit und die Gesamtdehnung auffallend zunehmen. Die Dehnung wird mehr elastisch als plastisch. In diesem Gebiete herrscht hauptsächlich eine feste Lösung zwischen den Nitrozelluloseteilchen und den Dibutylphthalat-Nitrozellulose-Teilchen vor. Im Gebiet oberhalb 50 Proz. Phthalatgehalt (Mol Nitrogruppe : Mol Phthalat = 2:1 bei 52,5 Proz. Phthalatgehalt) zeigt die Festigkeit keine großen Änderungen, jedoch wird die Knitterfestigkeit und die Gesamtdehnung sehr groß. Die Dehnung wird beinahe elastisch und zeigt ein kautschukartiges Verhalten. Das Querschnittsverhältnis zeigt gegen 50 Proz. Phthalatgehalt ein Maximum und läßt die Existenz eines Phthalat-Nitrozellu-

[4]) J. C. Derksen, J. R. Katz, K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 377 (1930).

[5]) T. Tomonari, J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**, 478 B—82 B (1934).

lose-Komplexes vom Verhältnis NO_2:Phthalat = 2:1 vermuten. Die Löslichkeit (in fester Lösung) zwischen dem Phthalat-Nitrozellulose-Komplex und dem Phthalat ist so groß, daß man durch Zusatz von Phthalat aus dem festen Zelluloidzustand zum kolloiden Sol übergehen kann.

Rizinusöl-Nitrozellulose-Zelluloid.

Die mechanischen Eigenschaften dieser Produkte zeigen keine bemerkenswerten Erscheinungen, wie sie sowohl beim Kampfer als auch beim Phthalat auftreten. Durch Erwärmen oder durch Pressen kann das Öl aus dem Rizinusölzelluloid herausgepreßt werden, was gegen das Bestehen einer chemischen Affinität zwischen den zwei vorliegenden Komponenten spricht. Das Molverhältnis zwischen dem Hauptbestandteil von Rizinusöl, dem Glyzerol-Trilinoleat und der Nitrogruppe ist NO_2:Öl = 4:1 bei 39,5 Proz. und NO_2:Öl = 2:1 bei 70,0 Proz. Es werden aber keine besonderen Erscheinungen bei diesen Punkten beobachtet. Im vorliegenden Fall handelt es sich nur um oberflächlich Öl adsorbierte Nitrozellulose; es macht sich keine Komplexbildung bemerkbar.

V. Das Verhalten der Molekülkomplexe im Zelluloid.

Von den bereits erwähnten Komplexen hat der Kampfer-Nitrozellulose-Komplex mehr plastische und der Dibutylphthalat-Komplex mehr elastische Eigenschaften als die Nitrozellulose selbst.

Das Vorliegen des ersten Komplexes vermehrt daher die Plastizität des Zelluloids und das Vorliegen des letzteren Komplexes dagegen die Elastizität desselben. Hieraus ist auch zu schließen, daß der Kampferkomplex stäbchenförmige Gestalt hat. Es ist zu vermuten, daß die Teilchen dicker sind und leichter aneinander vorbeigleiten als die Teilchen der Nitrozellulose. Der Phthalatkomplex dürfte eine spiralförmige oder zusammengezogene Form haben, die wie im Falle des Kautschuks durch äußere Spannung in eine ausgestreckte Form gebracht werden kann.

Es ist eine immerhin bemerkenswerte Tatsache, daß eine Struktureinheit wie Nitrozellulose,

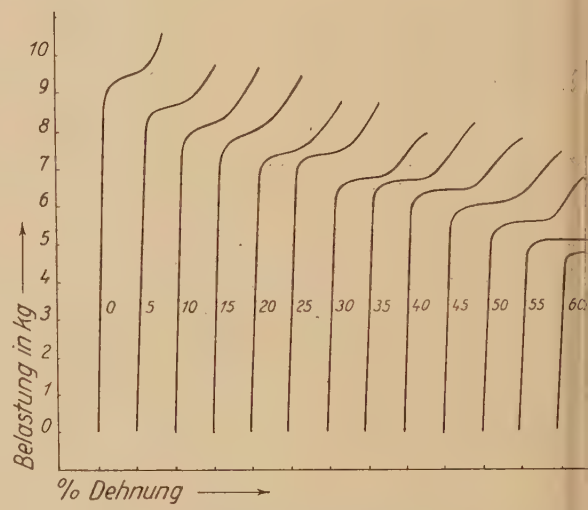


Fig. 6. Belastungs-Dehnungs-Diagramm des Kampferzelluloids. (Die Ziffern geben den Kampfergehalt an.)

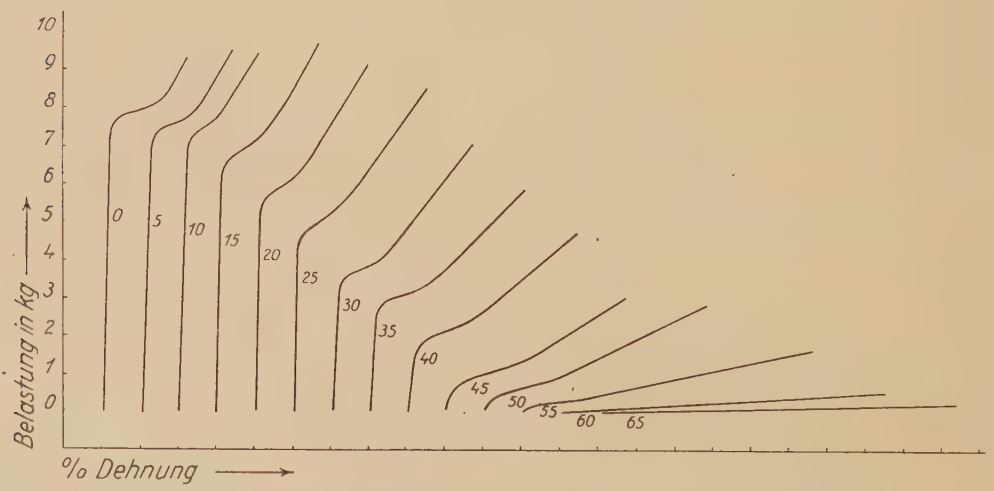


Fig. 7. Belastungs-Dehnungs-Diagramm des Dibutylphthalat-Zelluloids. (Die Ziffern geben den Dibutylphthalatgehalt an.)

die im Gelzustand immer als steifes Stäbchen betrachtet wird, durch die Bildung eines Molekülkomplexes mit einem Plastifizierungsmittel gegebenenfalls in eine zusammengezogene Form wie Kautschuk gebracht werden kann. Ausgehend davon, daß ein Lösungsmittel als eine Art von Plastifizierungsmittel betrachtet werden kann, sei darauf hingewiesen, daß die Nitrozellulose im Lösungszustande nicht immer in steifer stäbchenförmiger Gestalt, wie es H. Staudinger[6]) behauptet, vorzuliegen braucht, sondern auch in zusammengezogener und auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung von W. Kuhn[7]) bestimmten Form existiert.

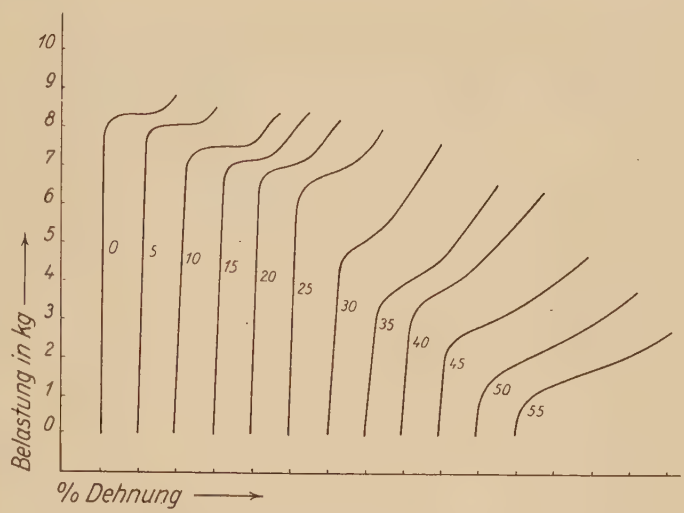


Fig. 8. Belastungs-Dehnungs-Diagramm des Rizinusöl-Zelluloids. (Die Ziffern geben den Rizinusölgehalt an.)

Auf Grund der Gestalt und den Eigenschaften der einzelnen Komponenten im Gel, kann über das verschiedenartige Verhalten der Komponenten bei Vorliegen einer äußeren Spannung folgendes angenommen werden.

Vgl. Fig. 6, 7, 8. Die erste Komponente, die durch eine äußere Spannung zunächst beeinflußt wird, dürfte die Nitrozellulose[8]) sein, deren Teilchen die längste und dünnste Form besitzen. Entsprechend ihrer Menge im Zelluloid kommt dies in der Belastungs-Dehnungs-Kurve im anfänglichen Ast zum Ausdruck. Sobald die Umgestaltung der Nitrozellulose einigermaßen beendet ist, tritt die Wirkung des Komplexes in Erscheinung. Der Kampfer-Nitrozellulose-Komplex, der auch längliche Form besitzt, deren Teilchen aber leichter aneinander vorbeigleiten, verursacht die Vergrößerung der plastischen Dehnung. Der Komplex Dibutylphthalat-Nitrozellulose, der eine zusammengezogene Form besitzt und sich leichter dehnen läßt, verursacht die Vergrößerung der elastischen Dehnung. Diese Wirkung der Komplexe kommt hauptsächlich im mittleren und letzten Teil der Belastungs-Dehnungs-Kurve zum Ausdruck.

VI. Zusammenfassung.

1. Im System Plastifizierungsmittel-Nitrozellulose, technisch Zelluloid genannt, existieren in bezug auf seinen Aufbau folgende zwei Fälle:

a) Die Nitrozellulose gibt mit dem Plastifizierungsmittel nur eine feste Lösung, die begrenzte Löslichkeit hat (Beispiel: Rizinusöl).

b) Die Nitrozellulose gibt mit dem Plastifizierungsmittel einen neuen Molekülkomplex, der mit beiden Komponenten feste Lösungen mit bestimmter Löslichkeit ergibt (Beispiel: Kampfer, Dibutylphthalat).

2. Die Eigenschaften des Zelluloids werden von den Eigenschaften dieser Molekülkomplexe stark beeinflußt. Das System wird entweder mehr plastisch oder mehr elastisch, je nachdem dieser Molekülkomplex plastische oder elastische Eigenschaften hat.

3. Die Hauptvalenzkette einer hochpolymeren Verbindung, wie Nitrozellulose, braucht nicht immer gradlinig zu sein, sondern kann nach Zusatz von geeigneten Plastifizierungsmitteln, die mit der Nitrozellulose einen Molekülkomplex geben, in eine beliebige Form, z. B. in Spiralform wie beim Kautschuk, gebracht werden. Diese Tatsachen stimmen mit der Auffassung von W. Kuhn und nicht mit den Anschauungen von H. Staudinger überein.

* * *

Herrn Dr. habil. M. Ulmann (Berlin-Dahlem) möchte ich an dieser Stelle für die freundlichen Ratschläge herzlichst danken.

[6]) H. Staudinger, Hochmolekulare organische Verbindungen (Berlin 1932).

[7]) W. Kuhn, Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren (Berlin 1937), S. 180.

[8]) J. C. Derksen, J. R. Katz, K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. A **151**, 159 (1930).

Aus der RKTL-Forschungsstelle für Bodenbearbeitung beim Pflanzenbau-Institut Halle a. d. S.

Über den Bau der Hydrathülle der anorganischen Bodenkolloide.

Von W. v. Nitzsch (Halle a. d. Saale).

(Eingegangen am 25. August 1940)

Die Vorgänge bei der Bindung des Wassers an die Bodenkolloide beanspruchen erhebliches praktisches und theoretisches Interesse. Die praktische ackerbauliche Bedeutung ist dadurch begründet, daß das mit besonderen Kräften vom Boden adsorbierte Wasser von den Pflanzen nicht aufgenommen werden kann. Es ist „totes" Wasser und erst die über diese Menge hinaus im Boden enthaltene Feuchtigkeit steht für die Produktion zur Verfügung. Für theoretische Gesichtspunkte ist die Kenntnis der Bindungen von Wichtigkeit, weil man daraus Vorstellungen über den Bau der Sorptionskomplexe abzuleiten versucht. Offensichtlich besteht eine gewisse Proportionalität zwischen der Sorptionsfähigkeit der Böden für Wasser und derjenigen für Kationen. Die Kationen aber sind teils als Nährstoffträger von Wichtigkeit, teils scheint von ihnen auch das physische Verhalten, also die Struktur bzw. Porosität in gewissem Grade abzuhängen.

Die Proportionalität zwischen Wasser- und Kationen-Adsorption führte zu der Vorstellung, daß das Wasser nicht am Tonmineral, sondern an den Kationen in Form einer Hydrathülle adsorbiert sei. So wurden auch Formeln aufgestellt, die angeben sollen, wie die meßtechnisch nicht sehr genau zu ermittelnde „Hygroskopizität" aus Art und Menge der sorbierten Kationen zu berechnen sei. Da aber von den anorganischen Kolloiden des Bodens verhältnismäßig viel Wasser, dagegen recht wenig Kationen adsorbiert werden, mußte man mit sehr hohen Hydratationszahlen rechnen. Kurmies (1) z. B. verwendet folgende Werte:

Kation	Na	K	Mg	Ca
Hydratationszahl .	11,3	5,9	26,0	29,5

Die nach Untersuchungen von Ulich (2) als wahrscheinlichst richtig anzusehenden Hydratationszahlen sind um rund $^2/_3$ kleiner, sie haben folgende Größen:

Kation	Na	K	Mg	Ca
Hydratationszahl .	3,5	2,0	9,0	7,5

Offensichtlich besteht also eine Unstimmigkeit zwischen den Hydratationszahlen, mit denen man in der physikalischen Chemie zu rechnen hat, und denjenigen, die in die Formeln zur Berechnung der Hygroskopozität einzusetzen sind. Eine Anpassung ist nur möglich, wenn man zugibt, daß im Boden auch noch andere Körper als nur die Kationen Wasser adsorbieren können. Mit diesem Zugeständnis allerdings entfällt die Berechtigung, die bequemen Formeln zur Berechnung der Hygroskopizität zu verwenden, denn man gibt damit zu, daß die Beziehungen nicht eine ursächliche, sondern nur eine indirekte Abhängigkeit haben können. Vom Standpunkt der praktischen Bodenkunde aus ist der Verzicht auf die Berechtigung der Anwendbarkeit der Formeln nicht als Verlust anzusehen. Einerseits haben wir neuerdings in der „Kolloid-Schrumpfung" (3) ein sehr brauchbares Mittel zur Kennzeichnung der Bodenarten und Bodeneigenschaften bekommen. Anderseits haften der Hygroskopizitätsbestimmung so viele Meßschwierigkeiten und Ungenauigkeiten an, daß weder die direkte Bestimmung noch die Berechnung Aussicht auf Gewinnung sicherer Unterlagen bietet.

Wenn man, um den Bau der Hydrathülle näher zu untersuchen, die Ulich'schen Zahlen zugrunde legt und zunächst, entsprechend der z. Z. gebräuchlichen Vorstellung, mit voller Hydratation der adsorbierten Kationen rechnet, könnte man die hygroskopisch an den Ton gebundenen Wassermengen, im Sinne der Größenordnung der oben angegebenen Zahlen, nur zu etwa $^1/_3$ durch Hydratwasser der Kationen erklären. Aber auch die Annahme einer vollen Hydratation ist kaum vertretbar. Wenn hydratisierte Ionen adsorbiert werden sollen, muß die Hydrathülle mindestens stark zur Seite gedrückt (4) und dabei wohl teilweise abgebaut werden. Diese Überlegungen führen also zu der Vorstellung, daß mindestens $^2/_3$, wahrscheinlich ein noch größerer Anteil des hygroskopisch vom Tonmineral gebundenen Wassers an anderen Körpern und Oberflächen haftet, als an den gleichfalls adsorbierten Kationen. Als Körper und Ort für diese Adsorption von Wasser kommen in Betracht:

1. Anionen, die zweifellos ebenfalls in gewisser Menge vom Tonmineral festgehalten werden (5, 6).
2. Innere und äußere Kristalloberflächen, die das Wasser polar anlagern.

Die bei 1. genannten Anteile können nicht so beträchtlich sein, daß sie den Fehlbetrag zu

decken vermöchten. Der überwiegende Teil des vom Tonmineral adsorbierten Wassers muß also in direkter Verbindung mit den Kristallflächen stehen. Diese letztere Vorstellung gewinnt durch die Ergebnisse neuerer Untersuchungen sehr an Wahrscheinlichkeit, und zwar aus folgenden Gründen:

a) Röntgenologische Messungen an Vanadinpentoxyd und anderen Stoffen ließen erkennen, daß an der Oberfläche bestimmter Kolloide eine Ausrichtung der Wasserdipole in Form einer „gitterartig orientierten Hydrathülle" eintritt (7).

b) Volumenbestimmungen an trockenen und mehr oder weniger weit hygroskopisch befeuchteten Bodenproben zeigten, daß die Dichte des am Boden adsorbierten Wassers kleiner ist als die flüssigen Wassers (8).

Die Feststellungen über die Dichte des am Tonmineral adsorbierten Wassers stehen in gewissem Gegensatz zu Untersuchungen über die Dichte des Quellungswassers bestimmter Kolloide. Es erscheint daher zweckmäßig, auf diese Beziehungen etwas näher einzugehen. Die von Kohlrausch (9) und anderen beschriebenen Volumenometer bzw. Luftpyknometer (3) erlauben eine sehr genaue Bestimmung des Raumgehaltes poröser Körper. Das Meßverfahren unterscheidet sich vor allem dadurch von den sonst gebräuchlichen, daß die zu untersuchenden Stoffe nicht mit Flüssigkeiten benetzt zu werden brauchen. Die bei Befeuchtung mögliche Entassoziation der Flüssigkeiten und die Adsorption von Molekülen in Dipolform am zu untersuchenden Stoff ist ausgeschaltet, weil wasser- und kohlensäurefreie Luft, also ein Stoff praktisch ohne Dipol-Eigenschaften, zur Durchdringung verwendet wird. Das Meßverfahren hat außerdem den Vorteil, daß die Proben in keiner Weise durch die Untersuchungen verändert werden, so daß ein und dieselbe Probe beliebig oft und unter verschiedensten Bedingungen der Messung unterworfen werden kann.

Mit einer derartigen Apparatur wurden zunächst getrocknete Bodenproben untersucht. Dann wurde dem Boden Gelegenheit gegeben, eine gewisse Menge Wasser hygroskopisch aufzunehmen. Die Dichte dieses Wassers ergab sich aus der Gewichts- und Volumenzunahme. Die Behandlung wurde bis zur hygroskopischen Sättigung der Proben fortgesetzt. Ein Beispiel der Ergebnisse derartiger Messungen ist in Fig. 1 (10) dargestellt. Dort sind die Zahlen wiedergegeben, die an einem Keuperton mit verschiedener Kationenbelegung gefunden wurden. Der Boden war,

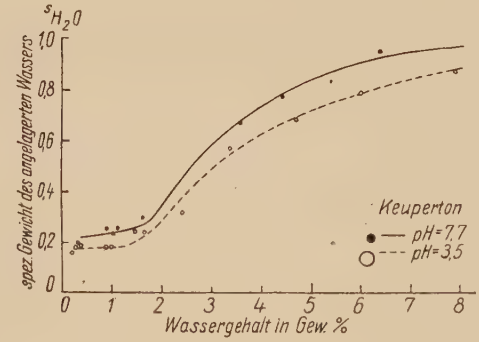


Fig. 1. Dichte des bei verschiedenem Feuchtigkeitsgrad an einem Keuperton angelagerten Wassers.

wie aus weiteren Untersuchungen hervorgeht, vorwiegend aus Montmorillonit aufgebaut. Man erkennt deutlich einen für die Wasseraufnahme von Böden als typisch befundenen Kurvenverlauf, nämlich:

a) Für die ersten Wasserspuren die am Boden adsorbiert werden, läßt sich eine Dichte von annähernd 0,25 ermitteln.

b) Mit weiterer Wasseraufnahme ändert sich die Dichte zunächst nicht. Es ist anzunehmen, daß das in diesem Bereich aufgenommene Wasser zur „innerkristallinen" Quellung verwendet wird, weil einer kleinen Gewichtszunahme eine große Volumenzunahme entspricht.

c) Von einem gewissen Wassergehalt ab nimmt mit weiterer Befeuchtung die Dichte des angelagerten Wassers zu.

d) Erst mit Abschluß der hygroskopischen Befeuchtung erfolgt ein Übergang in die Form tropfbar flüssigen Wassers vom spezifischen Gewicht 1.

In Fig. 2 sind die spezifischen Gewichte des an einem Kaolin adsorbierten Wassers denen des Keupertons gegenübergestellt. Man sieht,

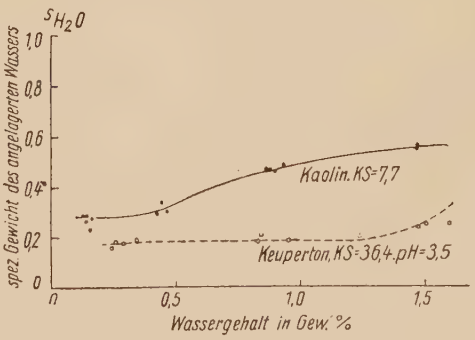


Fig. 2. Dichte des bei verschiedenem Feuchtigkeitsgrad von Keuperton und von Kaolin adsorbierten Wassers.

daß der erste, waagerecht verlaufende Kurventeil beim Keuperton wesentlich größer ist als beim Kaolin. Der sehr kurze Teil des Kurvenverlaufs beim Kaolin ist wohl durch die außerordentlich kleine innerkristalline Quellung (11) dieses Stoffes, die bei röntgenologischen Untersuchungen beobachtet wurde, zu erklären, während der vorwiegend aus Montmorillonit aufgebaute Keuperton eine große innerkristalline Quellung hat. So decken sich also die Ergebnisse der Wasseranlagerungs-Messungen mit den röntgenologischen Befunden, ja sie können sie sogar ergänzen.

Ging man nun dazu über, an Stelle von Bodenproben Salze in gleicher Weise zu behandeln, so bekam man eine ganz andere Form des Kurvenverlaufs, nämlich Werte, wie sie in Fig. 3 dargestellt sind. Man erkennt folgendes:

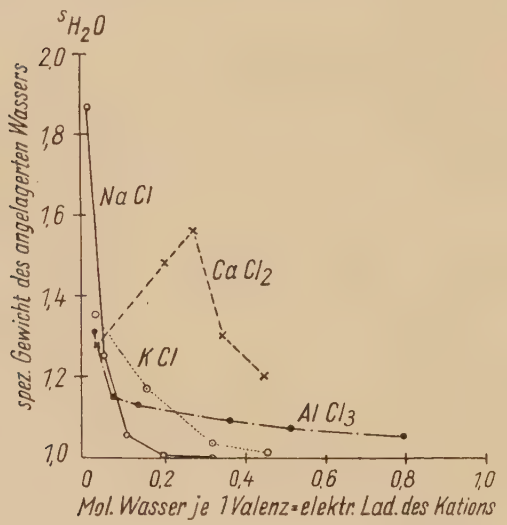


Fig. 3. Dichte des von Salzen bei der Lösung angelagerten Wassers.

a) Die ersten Wasserspuren, die von den Salzen adsorbiert werden, haben eine Dichte des Wassers, die erheblich über 1 liegt.

b) Mit weiterer Befeuchtung geht die Dichte auf 1 zurück.

Zur Versuchsanstellung selbst ist zu bemerken, daß es bei der hygroskopischen Befeuchtung der Salze nicht in allen Fällen gelang, eine gleichmäßige Durchdringung der ganzen Salzschicht zu erzielen. Es bildete sich dann eine feuchtere Schicht an der Oberfläche der Proben. Die Ergebnisse der Messungen decken sich aber grundsätzlich mit den Zahlen, die man findet, wenn man aus den spezifischen Gewichten trockener Salze und konzentriertester Salzlösungen die Dichte des adsorbierten Wassers errechnet. Man bekommt dann zwar nur Durchschnittswerte für den gesamten Befeuchtungsbereich, der mit einer recht dichten Anlagerung der ersten Wasserspuren am Salz beginnt und sich bis zum Übergang in freies Wasser der Lösung erstreckt. Als Beispiele sollen die so errechneten spezifischen Gewichte des von einigen Salzen und Basen angelagerten Wassers wiedergegeben werden:

Verbindung:	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	KOH	NaOH
durchschnittl. Dichte des adsorbierten Wassers:	1,036	1,133	1,143	1,167	1,236

Die Vorgänge bei der Hydratation sind also bei Salzen doch wesentlich anders als bei Tonmineralien bzw. anorganischen Sorptionsträgern im Boden. Wenn auch Kationen vom Tonmineral in ähnlicher Weise abdissoziieren, wie von starken Elektrolyten (5), so kann man den mit Kationen belegten Ton doch nur sehr bedingt als eine Art Elektrolyt auffassen und mit dem Salz einer „Tonsäure" vergleichen. Der Adsorptionseffekt mag zwar in mancher Hinsicht dem der Salze ähnlich sein. Der Adsorptionsmechanismus des Tons aber wird wohl, wie die Art der Wasseranlagerung zeigt, nicht durch die Salz-Ähnlichkeit, sondern durch Eigenschaften, die sich aus dem kristallinen Aufbau ergeben, bedingt.

Für jede Art adsorbierter Stoffe wird ein bestimmter Ort am Komplex zur Adsorption besonders geeignet sein und je nach dem Ort wiederum werden andere Kräfte und Mechanismen die Bindung verursachen. Man wird zwischen folgenden verschiedenen Adsorptionsformen und Arten zu unterscheiden haben:

1. direkte Adsorption
2. indirekte Adsorption

} von { a) Wasser, b) Ionen.

Die Erkenntnis der Zusammenhänge ist die Voraussetzung für eine Erforschung der Mechanismen und Kräfte, die den Aufbau und die Stabilität der Krümel bedingen. Von den Krümeleigenschaften der Böden wiederum hängen Aufwand und Erfolg der Feldbestellung und Höhe des Pflanzenertrages weitestgehend ab.

Im folgenden soll nun für Art und Ort der Bindungen am anorganischen Sorptionskomplex eine Vorstellung wiedergegeben werden, die geeignet sein mag, die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse verschiedenster Art in gemeinsamem Rahmen zu erklären.

a) direkte Wasseradsorption.

Die überwiegende Menge des Wassers ist am Tonmineral zwar dynamisch in fester, aber räumlich in lockerer Form angelagert. Als Ort für die Adsorption kommen in erster Linie die Kristalloberflächen der Tone in Frage. Das Tonteilchen besteht bekanntlich aus plättchenartigen Kristallen. Die einzelnen Plättchen sind in bestimmtem, durch die Quellfähigkeit bedingtem Abstand fixiert. Auf den Kristalloberflächen besteht die Möglichkeit, Wasserdipole direkt zu adsorbieren, die positiven und negativen Ionen des Kristalls erzeugen ja ein sehr starkes elektrisches Feld. Die Feldstärke an Kristallen ist jedoch nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche groß. Sie fällt mit dem Abstand von ihr außerordentlich rasch ab und hat in einer Entfernung, die der Gitterkonstante entspricht, bereits keine Bedeutung mehr (4). Die Kristallflächen sind ein ideales Feld für die Adsorption von Wasserdipolen, die dort aber entsprechend der Kristallisationsrichtung adsorbiert werden. Wegen der starken Schwächung der Dipolanziehungskraft bei schräger Anlagerung von Dipolen kann immer nur ein Dipol und dieses nur in der Kristallisationsrichtung auf je einem adsorbierenden Ion stehen.

Wegen des weitmaschigen Netzes der Si—O-Sechsecknetze können nur verhältnismäßig wenig Wasser-Einzelmoleküle polarisiert angelagert werden. Die Dichte des so adsorbierten Wassers muß also geringer sein als die Dichte desjenigen Wassers, das in Form dicht gepackter Molekülpakete im flüssigen Zustand auftritt.

b) Direkte Adsorption von Ionen, insbesondere Kationen.

Für die Adsorption von Ionen, insbesondere Kationen, scheinen die Kanten und die schmalen Seitenflächen des Tonmineralteilchens bevorzugt geeignet zu sein. Hier stehen sowohl direkte valenzmäßige Bindungen (12), z. B. an den Bruchflächen der Kristallbausteine zur Verfügung, wie auch van der Waals'sche Kräfte. Die Aktivität vorstehender Ecken und Kanten eines Kristalles ist ja für die Adsorption von Ionen grundsätzlich von größerer Bedeutung als für die Adsorption von Dipolmolekülen. Zu diesen Stellen kommen besonders beim Montmorillonit, aber wohl auch bei den Glimmern Einlagerungen austauschfähiger Kationen im Innern der Kristalle.

Einspringende Ecken oder Risse, Löcher und Lücken müssen sogar für die Adsorption von Ionen geradezu ideal sein, während sie für die Adsorption von Dipolen besonders hinderlich sind. Hier wirken von verschiedensten Seiten her Kräfte auf das eindringende Ion (oder Molekül), wodurch insbesondere die van der Waalsschen Kräfte erheblich zunehmen. Wir wissen, daß Kristalle vielfach Lücken in ihrem Bau aufweisen; das stärkst adsorbierende Tonmineral, der Montmorillonit, dürfte eine besonders große Zahl solcher Lücken besitzen, während Kaolin als schlechtes Absorbens infolge seines etwas einfacheren Baues weniger derartige Lücken haben dürfte. Entsprechend der Zahl der Lücken und der Rauhigkeit der Kristallflächen würde dann die Sorptionsfähigkeit für Ionen zunehmen. Diese müssen aber zwischen den Ionen der Oberfläche, und zwar in erster Linie an den schmalen Seiten des Kristalls und in den Lücken zu suchen sein.

c) Indirekte Adsorption von Wasser auf dem Wege über das Hydratwasser der adsorbierten Ionen.

Wegen der geringen Reichweite der elektrischen Feldkräfte einer Kristall-Oberfläche ist es vorstellbar, daß Kationen, die vom Tonmineral abdissoziieren, eine eigene Hydrathülle haben können. Diese Kationen müssen sich aber von dem elektrischen Kraftfeld des Kristalls soweit entfernt halten, daß die Wassermoleküle ihrer eigenen Hydrathülle den Richtkräften an der Kristalloberfläche nicht mehr erliegen. Solche hydratisierten und statistisch adsorbierten Kationen können aber erst auftreten, wenn der Boden hygroskopisch sehr weitgehend abgesättigt wurde, weil eine Dissoziation wegen Fehlens eines Lösungsmittels sonst nicht eintreten kann. Auch diese Überlegung zeigt, daß die eigentliche hygroskopische Befeuchtung an anderen Stellen gesucht werden muß als bei den hydratisierten Kationen.

In scheinbarem Widerspruch zu dieser Vorstellung befindet sich die Tatsache, daß die Adsorptionsisothermen von Böden auch bereits im ersten Teil ihrer S-förmigen Kurven jeweils etwas andere Form haben, wenn diese Böden mit verschiedenen Kationen belegt sind. Da nach der hier wiedergegebenen Vorstellung die ersten Wassermengen bevorzugt am Tonmineral selbst angelagert werden sollen, dürften eigentlich die außerdem adsorbierten Kationen keinen Einfluß haben. Diese Schlußfolgerung wird aber den tatsächlichen Verhältnissen nicht gerecht. Die Kationen sitzen beim trockenen Boden sämtlich direkt an den adsorbierenden Oberflächen der Tonmineralien, während sie im feuchten Boden

zum Teil abdissoziieren. Die Oberflächen, die für die Wasseranlagerung in Frage kommen, sind dann durch die auf ihnen lagernden Kationen [und Anionen! (6)] „verunreinigt", und zwar z. B. durch große Methylenblau-Kationen mehr als durch $Na^{\cdot}$ und durch je 2 $Na^{\cdot}$-Kationen mehr als durch 1 $Ca^{\cdot\cdot}$, wie man aus den Untersuchungen über die Form der Adsorptions-Isothermen von Kuron (13) ableiten kann. Die an den Oberflächen adsorbierten Ionen erzeugen also besonders am trockenen Ton eine Art „Metastrukturen" (14), von denen die Adsorptionskapazität für Dipole, insbesondere Wasser, beeinträchtigt wird.

Für die Art des Aufbaues der „salzfreien Wasserhaut" (15 und 16) ergibt sich aus diesen Vorstellungen, daß dieses Wasser vorwiegend aus solchen H_2O-Dipol-Molekülen gebildet sein muß, die an der Oberfläche des Tons direkt gebunden sind. Diese fixierten H_2O-Einzelmoleküle haben nichts mit „Wasser" im üblichen Sinne zu tun. In ihnen können also Salze auch nicht gelöst sein. Die Art der Anlagerung des Wassers schließt jedoch nicht aus, daß Ionen innerhalb dieses Bereiches vorkommen. Diese sind aber durch die Adsorption zu Bestandteilen des Tonminerals geworden und haben erst bei etwas höherem Feuchtigkeitsgrad des Bodens und nach Distanzierung vom Tonmineral (die eintreten kann, aber nicht notwendig eintreten muß!) die Möglichkeit, sich zu hydratisieren und damit sich zu „lösen". Damit werden dann diese Ionen zum Bestandteil der „Bodenlösung", die sich jenseits der echten „salzfreien Wasserhaut" befindet. Das Wasser der salzfreien Wasserhaut und das der Bodenlösung sowie die Feuchtigkeitsmengen der Zwischenschicht lassen sich durch stufenweise Bestimmungen der Dichte des im Boden befindlichen Wassers, wie sie in Fig. 1 angegeben sind, ermitteln.

d) Indirekte Adsorption von Ionen.

Man kann beobachten, daß die Kationen-Sorptionskapazität zunimmt, wenn dem Boden mehrwertige Anionen zugeführt werden (7). Das sorbierte Anion wird dann wohl nur mit einem Teil seiner Kräfte an den sorbierenden Körper gebunden, und ein restlicher Betrag steht für die Kationen-Adsorption zur Verfügung, die dann aber nicht eigentlich am Tonmineral erfolgt, sondern am sorbierten Anion.

Noch eine zweite Möglichkeit besteht: Man hat bisher die Sorptionseigenschaften des Bodens in erster Linie über valenzmäßige Bindungen zu erklären versucht (11), weil man die Sorptionskapazität als eine unveränderliche Größe ansah. Da das aber nur sehr bedingt der Fall ist, steht nichts im Wege, die Sorption z. T. auch bei van der Waals'schen Kräften zu suchen. Bei derartigen Bindungen ist es möglich, daß bereits adsorbierte Ionen selbst weitere Ionen adsorbieren.

Im Sinne dieser Vorstellungen verliert der Begriff „Sorptionskapazität" nicht an praktischer Bedeutung. Man muß sich aber vergegenwärtigen, daß mit ihm nicht eine absolute Eigenschaft gekennzeichnet wird, sondern eine Eigenschaft, die der anorganische Sorptionskomplex im Rahmen des augenblicklichen Zustandes der Belegung usw. unter bestimmten Bedingungen annimmt.

Zusammenfassung.

Bei stufenweiser hygroskopischer Befeuchtung von Bodenproben ist zu beobachten, daß die ersten Spuren adsorbierten Wassers beträchtlich geringere Dichte haben als das tropfbar flüssige Wasser.

Bei gleichartiger Befeuchtung von Salzen ist festzustellen, daß das Hydratwasser von Ionen größere Dichte als das flüssige Wasser hat. Das erste vom Boden hygroskopisch gebundene Wasser kann also nicht Hydratwasser der adsorbierten Ionen sein.

Diese mit den bisherigen Vermutungen zum Teil in Widerspruch stehenden Beobachtungen zwingen dazu, die z. Z. gebräuchlichen Vorstellungen über den Bau der anorganischen Sorptionskomplexe der Böden zu revidieren. Folgende Vorstellung wird vorgeschlagen:

Unter „anorganischem Sorptionskomplex" des Bodens ist ein Körper zu verstehen, der im Kern ein kristallines Tonmineralteilchen enthält. Dieser Kristall überzieht sich entsprechend seinem Bestreben weiter zu wachsen bzw. entsprechend seinen elektrischen Feldkräften mit Fremdstoffen, die sich gegenseitig beeinflussen. Körper mit permanentem Dipol, also in erster Linie Wasser und zum Teil auch Humusstoffe werden dabei zuerst und mit besonders großen Kräften direkt an der Oberfläche des sorbierenden Körpers, und zwar an spezifischen Stellen angelagert. Erst bei späteren Stufen der hygroskopischen Befeuchtung können sich auch die adsorbierten Kationen mehr oder weniger stark — je nach Ort der Bindung — hydratisieren. So kann ihnen sogar die Möglichkeit gegeben werden, nach sehr weitgehender Hydratisierung vom Tonmineral selbst wieder abzudissoziieren.

Für die Anlagerung von Dipolen steht das dynamisch sehr intensive elektrische Kraftfeld des Kristalls zur Verfügung, dessen Energie allerdings nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche sehr groß ist. Die Kräfte wirken aber nur in bestimmter Richtung und an bestimmten Punkten. Man muß deshalb für die Dichte der so adsorbierten Einzelmoleküle einer Flüssigkeit sehr viel geringere Werte finden, als für dieselbe Flüssigkeit in normalem freiem Zustand.

Die Adsorption von Ionen, insbesondere Kationen, wird außer durch valenzmäßige besonders durch van der Waals'sche Kräfte erfolgen. Als Ort für die Adsorption am Sorptionskomplex kommen besonders die rauhen Seitenflächen, ferner Kanten, Risse und Kristall-Lücken in Frage.

Die Adsorption von Wasser durch Ionen muß dynamisch um so weniger intensiv erfolgen, je fester die betreffenden Ionen am Tonmineral selbst adsorbiert sind.

Man kann die Adsorptionshüllen, wenn auch nicht gerade im Sinne von Balarew (17) als eine Art von „Verunreinigungen" der Kristallflächen auffassen, die das Weiterwachsen des Kristalls verhindern bzw. stärkstens erschweren.

Schrifttum.

1. Blank, Handbuch der Bodenlehre. 1. Ergänzungsband (Berlin 1939), 150—269.
2. H. Ulich, Elektrische Leitfähigkeit — Flüssigkeiten und Lösungen. Eucken und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6 II B (Leipzig 1933), S. 183ff.
3. W. v. Nitzsch, Porengrößen im Boden, ihre Beziehungen zur Bodenbearbeitung und zum Wasserhaushalt (Berlin 1938). RKTL-Schrift 85.
4. J. H. De Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen (Leipzig 1937).
5. J. Møller, Studien über den Ionenaustauschprozeß. Kolloid-Beih. **46**, 2—112 (1937).
6. W. Laatsch, Festlegung der Phosphorsäure an Tone. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde (im Erscheinen).
7. W. Philippoff und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **1938**, H. 8.
8. W. v. Nitzsch und W. Czeratzki, Die Beschaffenheit und Beeinflußbarkeit der Bodenkolloide und ihre Bedeutung für Krümelbildung und Krümeleigenschaften. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **18**, (62), 1—50 (1940).
9. J. Zeleny und L. W. Mc Keehan, Eine verbesserte Form des Volumenometers. Physic. Rev. **38** (1910).
10. Nähere Einzelheiten sind der als 7. zitierten Arbeit zu entnehmen. Dort sind auch die Fig. 1—3 zuerst verwendet.
11. U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton. Angew. Chem. **47**, 539 (1934).
12. Siehe 10., ferner U. Hofmann und W. Bilke, Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. Kolloid-Z. **77**, 238—251 (1936).
13. H. Kuron, Versuche zur Feststellung der Gesamtoberfläche ... Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **18**, 179 (1930).
14. Wo. Ostwald, Die Metastrukturen der Materie. Kolloid-Beih. **42**, 109—124 (1935).
15. A. W. Trofimow, Die negative Adsorption von Elektrolyten durch den Boden. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **9**, 261 (1927).
16. U. Hofmann und K. Giese, Über den Kationenaustausch an Tonmineralien. Kolloid-Z. **87**, 21—36 (1939).
17. D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Matsumura, Sch., K. Tarama und Sh. Kodama-Tokio, **Benzinsynthese und aktivierte Adsorption von H_2, CO, CO_2 und H_2O an Kobalt und Eisen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **37**, 302, 1940.)

H. S. Taylor (1931) unterscheidet bei der Adsorption von Gasen an feste Körper: a) die physikalische, durch van der Waals'sche Molekularattraktion bedingte Adsorption und b) die vorwiegend durch chemische Kräfte bewirkte „aktivierte Adsorption". Da letztere einen bedeutenden Einfluß auf die innere Energie des adsorbierten Moleküls ausübt, ist zu vermuten, daß zwischen der katalytischen Wirkung des festen Körpers und der aktivierten Adsorption der an der Reaktion beteiligten Gase an demselben Körper eine enge Beziehung bestehen muß.

Bei Co gelingt die Benzin-Synthese aus CO und H_2 am besten bei 170—220° C, bei Fe bei 230—260° C. Der Temperaturbereich ist ziemlich eng. Schon bei geringer Temperaturüberschreitung kommt es zur Bildung von Methan. Aktivierte Adsorption des H_2 beginnt bei Co und Fe bei 60° C. Maximum bei Co bei 200°, bei Fe bei 160°. CO wird von beiden unter Karbidbildung chemosorbiert, bei Co oberhalb 60°, bei Fe oberhalb 190°. Dieses Karbid bildet durch Angriff seitens des auf dem Metall adsorbierten atomaren H die CH_2-Gruppen, die während des Verweilens auf dem Katalysator polymerisiert, reduziert und in jene Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die dann aus dem adsorbierten Zustand verdampfen. Die wechselnden Beziehungen zwischen Polymerisieren, Reduzieren und Verdampfen lassen Kohlenwasser-

stoffe von verschiedener Molekülgröße entstehen. — Der Grund, weshalb Benzin auf Co oberhalb 160° gebildet wird, liegt darin, daß erst oberhalb 160° die notwendige Menge H adsorbiert wird. Die höhere Reaktionstemperatur des Fe beruht darauf, daß die Temperatur der Bildung des Eisenkarbids höher liegt. — Daß auf dem Co als Reaktionsprodukt H_2O gebildet wird, auf dem Fe dagegen CO_2, hat seinen Grund darin, daß die Desorptionsgeschwindigkeit des H_2O auf dem Co größer ist. R. E. Lg.

Kabakjian, D. H.-Philadelphia, Dep. of Physics, **Die Luminiszenz reiner Radium- und Bariumverbindungen.** (Physic. Rev. [2] **57**, 700, 1940.)

So wie beim ZnS wird auch bei diesen angeblich reinen Stoffen die Luminiszenz bedingt sein durch Anlagerung von Schwermetallatomen an Gitterfehlstellen. R. E. Lg.

Fürth, R., L. S. Ornstein und J. M. W. Milatz-Utrecht, Physik. Inst., **Zur Theorie der Flüssigkeiten.** (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. **42**, 107, 1939.)

Annahme von Löchern von 1 bis 2 Atomdurchmessern in der quasikristallinen Struktur. Auf 10 bis 100 Moleküle kommt ein Loch. R. E. Lg.

Bhatnagar, S. S., K. G. Mathur und R. Chandra-Lahore, Chem. Lab., **Aktivierung von Hämatit.** (J. Indian chem. Soc. Ind., News Edit. **2**, 139, 1939.)

Mit HCl-Dampf unter Druck bei 400° C behandelter, dann nach Waschen auf 500° C erhitzter Hämatit hat starkes Adsorptionsvermögen für negative Kolloide wie Au-Sol erlangt. Er ist geeignet zur Reinigung und Hydrierung pflanzlicher Öle. R. E. Lg.

Cockett, A. H., und A. Ferguson, **Die Oberflächenspannung von Wasser und schwerem Wasser.** (Philos. Mag. J. Sci. [7] **28**, 685, 1939.)

Die Bestimmung gelingt mit wenigen Kubikmillimetern, indem der Druck gemessen wird, bei dem bei einer in einer horizontalen Kapillare befindlichen Flüssigkeit der Meniskus an der offenen Kapillarseite genau gerade wird.

Annähernd ist bei jeder Temperatur die Oberflächenspannung des schweren Wassers gleich derjenigen des gewöhnlichen Wassers, welche 7,5° C wärmer ist. R. E. Lg.

Fricke, R.-Stuttgart, **Röntgenuntersuchung von Gitterstörungen.** (Angew. Chem. **53**, 332, 1940.)

Bei den für die physikalischen Eigenschaften so bedeutsam gewordenen Smekal'schen Gitterstörungen der Kristalle sind mehrere Arten zu unterscheiden. Langsame Schwankungen der Gitterkonstanten etwa in der Größenordnung eines Bereichs eines Mosaikkristalls (groß im Vergleich zur Röntgenwellenlänge) äußert sich in einer Linienverbreiterung. Kurze unregelmäßige Gitterstörungen, die sich wie eingefrorene Temperaturbewegung verhalten, äußern sich dagegen in Linienverbreiterung. Eine andere Art findet man zuweilen in Schichtgittern. Geben die Pyramidenflächen (im Gegensatz zu den andern) nur sehr schwache und verschwommene Reflexe, so ist damit zu rechnen, daß die Blättchen zwar parallel und unter Wahrung der richtigen Abstände liegen, daß aber in den einzelnen Blättern kleine Verschiebungen oder Verdrehungen vorkommen. R. E. Lg.

Haward, R. N.-Cambridge, Engl., Dep. Colloid Sci., **Das Wachstum von Kristallen aus einem Dampfstrom.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 1401, 1939.)

Aus Versuchen mit Salizylsäure wird geschlossen, daß man hier nicht mit einem konstanten Kondensationskoeffizienten rechnen darf. Es ist ein bimolekularer Vorgang in einer beweglichen Oberflächenphase anzunehmen. Untersuchungen an J_2, HgJ_2 und Anthrazen zeigen, daß an der Oberfläche wachsender Kristalle oft dicke Schichten von ungeordneten Molekülen vorhanden sind. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Niesen, H.-Berlin, **Beitrag zur Kenntnis der Durchlässigkeit von Anstrichfilmen. Potentialmessungen an Anstrichfilmen auf Glaselektroden.** (Farben-Ztg. **43**, 851, 1938.)

Überzieht man die eine Seite einer Glaselektrode mit einem neutral reagierenden Anstrichfilm, so zeigt sie beim Eintauchen in Lösungen von verschiedenem p_H ein p_H-unabhängiges Potential, dessen Wert etwa dem Neutralpunkt der Glaselektrodeneichkurve (Ordinate: p_H, Abszisse: mV) entspricht. Die Eichkurve der mit einem frischen Anstrichfilm überzogenen Glaselektrode ist also eine Parallele zur p_H-Achse, die die ursprüngliche Eichkurve im Neutralpunkt schneidet. Bei Alterung des Anstrichfilmes durch Bewitterung, Dauerbenetzung oder andere Beanspruchung nimmt seine Durchlässigkeit zu und das Ansprechen der Glasmebran auf p_H-Änderungen macht sich mehr und mehr bemerkbar. Nach vollständiger Zerstörung des Membranüberzuges zeigt die Glaselektrode schließlich wieder die ursprüngliche Eichkurve. Der Winkel zwischen der jeweiligen Eichkurve und der p_H-Achse bzw. die Winkelabweichung zwischen den Eichkurven der Glaselektrode mit und ohne Membranüberzug stellt daher ein Maß für die Durchlässigkeit des Anstrichfilms dar.

Der Verfasser verwendet kölbchenförmige Glaselektroden aus dem Sonderglas 4073^{III} des Jenaer Glaswerkes. Diese werden mit 0,1 n HCl gefüllt. Zur Potentialableitung dienen eine Silberchlorid- und eine Kalomelelektrode. Die Membranpotentiale werden mit einem Röhrenvoltmeter nach der Ausschlagsmethode auf 1 mV genau bestimmt.

Zur Prüfung des Einflusses von Bindemitteln auf die Haltbarkeit von Lacken aus Alkyd-Harzen und verschiedenen Standölen (pigmentiert mit Zink- oder Titanweiß) wird eine Reihe von Glaselektroden nach Eichung in Borat- und Zitratpuffergemischen zwischen $p_H = 2$ und 9 durch Eintauchen mit gleichmäßigen Lackfilmen überzogen. Nach dreitägigem Quellen in destilliertem Wasser zeigen die gelackten Glaselektroden praktisch keine p_H-Abhängigkeit des Potentials mehr. Nach 16wöchiger Bewitterung im Freien und erneuter dreitägiger Quellung werden die Eichkurven wieder aufgenommen und ihre Winkel mit der p_H-Achse als Durchlässigkeitsfaktoren bestimmt. Die natürliche Bewitterung steigert die Durchlässigkeit des Filmes rascher als seine dauernde Berührung mit destilliertem Wasser. In Parallelversuchen werden für die untersuchten Lacke Reißwerte bestimmt und mit den Durchlässigkeitsfaktoren verglichen. Einer

höheren Durchlässigkeit scheint ein niedrigerer Reißwert zu entsprechen. Ein unmittelbarer Zusammenhang der beiden Größen ist nicht nachgewiesen worden.
L. Kratz.

Molière, K.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. physik. Chemie, **Die Erkennung der submikroskopischen Gestalt von Oberflächen im Elektronenbeugungsbild.** (Angew. Chem. **53**, 334, 1940.)

Die Beilby-Schicht des Polierten erweist sich nicht als amorph, sondern aus submikroskopischen Kristallen bestehend, die ungeordnet liegen. Nach dem Innern hin nimmt die Orientierung allmählich zu.

Beim Aufdampfen von Ag auf eine Steinsalzwürfelfläche wachsen Ag-Kristallite mit ihrer (Z 11)-Fläche in den vier verschiedenen möglichen gleichwertigen Lagen auf. Beim Zusammentreffen von zwei weiterwachsenden verschieden orientierten Kristalliten gehen beide durch Zwillingsbildung nach der Oktaederebene in eine neue Orientierung über, deren Würfelkanten denen des Steinsalzes parallel liegen. Je nach der Dicke der Schicht wird dadurch die Orientierung dieses Ag eine ganz andere. R. E. Lg.

Meyer-Cords, W.-Göttingen, Inst. f. med. Physik, **Die experimentellen Grundlagen für Röntgenabsorptionsmessungen an festen chemischen Verbindungen in Filtrierpapier.** (Ann. Physik [5] **36**, 651, 1939.)

Die für diese Röntgenabsorptionsmessungen notwendigen, sehr dünnen Schichten lassen sich nur bei einigen Stoffen durch Walzen oder Aufdampfen in genügend großer und gleichmäßiger Fläche erhalten. H. Küstner (1932) versuchte, sehr viele andere Verbindungen hierfür zugänglich zu machen, indem er Filtrierpapier mit ihren Lösungen tränkte und trocknete. Aber H. Rindfleisch (1937) mußte auf die Schwierigkeit aufmerksam machen, daß sich die Kriställchen längs der Faseroberfläche abscheiden, so daß man nicht von einer homogenen Schicht reden kann. Erst das Übereinanderlegen von mindestens acht solcher Schichten schafft Homogenität. — Dieses Verfahren wird hier weiter ausgebaut. Als Trocknungsmittel im Vakuum ist nur P_3O_5 geeignet. Die Trocknung des nichtimprägnierten Kontrollpapiers kann durch Erwärmung auf 80° C beschleunigt werden. Bei 150° C würde Ankohlung eintreten. Einmaliges Tränken mit konzentrierteren Lösungen bringt ungleichmäßigere Schichten als mehrmalige Tränkung und Trocknung mit verdünnteren. Bichromate werden auf dem Papier durch Belichtung oder Erwärmung reduziert. [Reduzierende Abbaustoffe im Filtrierpapier sind z. B. auch bei Imprägnationen mit $AgNO_3$ usw. in Rechnung zu setzen. Ref.] Nach dem Anfeuchten und Wiedertrocknen kann die Größe des Filtrierpapiers um mehrere Prozent vergrößert sein.
R. E. Lg.

Suhrmann, R., und W. Berndt-Breslau, Physikal.-chem. Inst., **Über die irreversiblen Änderungen des elektrischen Widerstandes und des Lichtreflexionsvermögens von bei tiefen Temperaturen kondensierten Antimon-, Arsen-, Tellur-, Eisen- und Silber-Schichten.** (Z. Physik **115**, 17, 1940.)

Diese Elemente wurden im Hochvakuum aus der Dampfphase bei — 193° C als dünne Schichten kondensiert und dann allmählich auf + 20° C oder höher erwärmt. Bei Schichten von 35—325 mμ Dicke nimmt beim Te bei — 25° C, bei Sb bei — 3° C, bei As bei +377° C die elektrische Leitfähigkeit plötzlich irreversibel um mehrere Zehnerpotenzen zu. Auch das Lichtreflexionsvermögen steigt. Es ist anzunehmen, daß vorher eine Vorstufe der dichtesten Kugelpackung vorlag. Bei den normalen Metallen ist der Unterschied zwischen dieser Vorstufe und dem wirklichen Kristallgitter erheblich geringer. Halbleiterschichten können sich aus Fe und Ag nur dann kondensieren, wenn die Anziehung zwischen den Metallatomen herabgesetzt wird durch die von der Unterlage ausgeübten Adsorptionskräfte. Eine 3 mμ dicke Fe-Schicht zeigt den starken Anstieg der Leitfähigkeit bei — 123° C. Auch Ag zeigt sich bei sehr dünner Schicht als Halbleiter. Hier sinkt aber bei Temperaturerhöhung die Leitfähigkeit ungeheuer, weil die vorher geschlossene Schicht zu getrennt liegenden Teilchen koaguliert. [Berzelius-Effekt. Ref.] R. E. Lg.

Kamogawa, H.-Tokyo Electric Co., **Struktur von oxydiertem Silizium-Film.** (Physic. Rev. **54**, 91, 1939.)

Der Si-Film war erhalten worden durch Kondensation des Dampfes auf einen polierten Steinsalzkristall, durch dessen Lösung er dann isoliert wurde. Die Röntgendiagramme zeigen an, daß dieses Si bei der Oxydation in einen amorphen SiO_2-Film übergegangen ist. R. E. Lg.

Brill, R., und F. Rieder-Heidelberg, **Über die Untersuchung adsorbierter Seifenschichten mittels Elektronenbeugung.** (Verh. Dtsch. Physik. Ges. [3] **20**, 150, 1939.)

Die durch Eintauchen in verdünnte Seifenlösungen auf sehr dünnen Nitrozellulosefilmen erzeugten Adsorptionsschichten sind molekular und nicht mizellar aufgebaut. Die langgestreckten Moleküle stehen senkrecht auf der Unterlage. Auch die Desorption durch Waschen kann nach diesem Verfahren verfolgt werden. R. E. Lg.

Copley, M. J., und R. W. Spence-Urbana, Noyes Chem. Lab., **Das Kontaktpotential eines Jodfilms auf Wolfram.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 3027, 1939.)

Zur Deutung des hohen negativen Wertes wird eine Polarisation der auf der Metalloberfläche adsorbierten Jodatome angenommen. R. E. Lg.

Barber, R. M., **Die Durchlässigkeit von Metallmembranen für zweiatomige Gase.** (Philos. Mag. J. Sci. [7] **28**, 353, 1939.)

Bis zu Drucken von einigen hundert Atmosphären ist das Gesetz von Fick gültig. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Moore, R. G. D., **Viskositätsverhältnisse der wässerigen Lösungen von Natriumoleat und verschiedenen Phenolen.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2990, 1939.)

Die von Weichherz und Saechting (Kolloid-Z. **60**, 192 und 298, 1932) beobachteten Viskositätsmaxima, welche Phenol hervorrufen kann, werden qualitativ bestätigt. Größere Reinheit des verwandten Na-Oleats brachte aber andere quantitative Verhältnisse. Bei den Phenolderivaten scheint die Wirksamkeit mit wachsender Dissoziierbarkeit zu steigen.
R. E. Lg.

Lehrman, L., J. Been und M. Manes-New York, City Coll., **Die gleichzeitige Fällung von Bariumion mit Aluminium-, Chrom- und Ferrihydroxyd-Gel.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 1014, 1940.)

Die aus der Analyse bei der Ammoniakfällung bekannte Erscheinung wird zum Teil darauf zurückgeführt, daß primär NH_3 adsorbiert und dann durch Ba-Ion ersetzt wird. Aber auch Okklusion findet statt. R. E. Lg.

Jung, D. H., L. B. Storm und J. Hartman, **Lichtempfindlichkeit von Suspensionen.** (Proc. Indian Acad. Sci. **47**, 130, 1938.)

Besonders S-Hydrosol wird durch sichtbares Licht geflockt. Im geringeren Grade einige Sulfidsole, bei denen eine Säuerung durch Oxydation des abgespaltenen HS eintritt. R. E. Lg.

Cohen, E., und J. J. A. Blekkingh jr.-Utrecht, **Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Konstanten.** (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **43**, 32, 1940.)

Ist $BaSO_4$ wirklich frei von adsorbierten Ionen, so zeigt sich kein Unterschied in der Löslichkeit bei Teilchen unter 1 μ und 250 μ. R. E. Lg.

Morris, G., **Die Elektrisierung von Pulvern beim freien Fall.** (Proc. physic. Soc. **51**, 1010, 1939.)

Bei Schwefelblume, Mennige usw. ist die Elektrizitätsmenge proportional der Quadratwurzel aus dem Produkt von Substanzmenge und Fallhöhe. Die Oberfläche des Sammelgefäßes spielt keine Rolle. Bei feineren Teilchen ist die Wirkung größer als bei gröberen. R. E. Lg.

Hermans, J. J.-London, Ramsay Laborat., **Der Einfluß eines Wechselfeldes auf die Koagulationsgeschwindigkeit. I. Negative Silberjodid-Sole.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 725, 1939.)

Verf. beschreibt eine Apparatur, um eine koagulierende Lösung einem elektrischen Wechselfeld auszusetzen, zu kühlen und durch photoelektrische Trübungsmessung die Koagulationsgeschwindigkeit (KG) zu ermitteln. Untersucht wurden durch KNO_3 koagulierte KJ-Lösungen. Für hohe Elektrolytkonzentrationen c erweist sich die KG als proportional zu c^2, für niedrige zu c. Einwirkung eines elektrischen Feldes (50—400 Per/sec) vergrößert die KG und bietet ein ähnliches Bild wie die Wirkung von Schallwellen. Der Einfluß der elektrischen Feldstärke F erweist sich proportional F^4. Dies läßt eine Parallele zu auf das Verfahren der elektrischen Dehydratation (Cottrell), wo bei höheren Feldstärken (200 V/cm gegenüber < 10 V/cm im vorliegenden Fall) eine sehr schnelle Entfernung des Wassers aus Suspensionen gelingt. Zur Deutung des Mechanismus der Beeinflussung der KG durch das elektrische Feld diskutiert Verf. einige Möglichkeiten, die ihn aber alle nicht befriedigen. Am ehesten scheint die Annahme einer Deformation der Doppelschicht zuzutreffen. H. Schfr.

Hermans, J. J.-London, **Der Einfluß eines Wechselfeldes auf die Koagulationsgeschwindigkeit. II. Wolframsäure-Sole.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 741, 1939.)

Zusatz von HCl zu Na_2WO_4 bewirkt eine zunächst langsam, dann schnell, dann wieder langsam einem größten Endwert zustrebende Trübung. Die entstehende kolloide Wolframsäure wird durch $BaCl_2$ koaguliert. Verf. studiert die Beeinflussung der KG (s. vorang. Ref.) durch einwirkende Wechselfelder. Auch hier wird die KG durch das elektrische Feld verkleinert. Zunächst ohne Feld koagulierte Proben zeigen bei Feldeinschaltung einen plötzlichen Rückgang der Trübung und dann erneute Zunahme. Verf. beschränkt sich auf Mitteilung dieser exp. Fakta. Ein Deutungsversuch erscheint ihm verfrüht, zumal auch Mikrobeobachtungen der koagulierenden Teilchen mit oder ohne Feld keinerlei Unterschiede erkennen ließen, die allerdings, wie Verf. selbst betont, dennoch in der submikroskopischen Struktur durchaus vorhanden sein können. H. Schfr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Franke, W., und B. Banerjee-München, Chem. Lab. d. Akad., **Zur Isolierung von Bakteriendehydrasen.** (Angew. Chem. **53**, 162, 1940.)

Von den bisher zur Enzymfreilegung aus Bakterien verwendeten drei Verfahren der Autolyse, der Zermahlung der Bakterien und der Strukturzerstörung durch wiederholtes Frieren erwies sich letzteres als das schonendste. Nur wenige der freigelegten Enzyme sind löslich im Sinne der Enzymchemie. Andere passieren nicht die bakteriendichten Filter von 1 μ Porenweite.

[Der Mechanismus des „Zerfrierens" bedurfte einer besonderen Untersuchung nach den Erfolgen von Klinke u. a. mit der Erhaltung der Struktur und des Lebens bei außerordentlich tiefen Temperaturen. Die Art des Auftauens könnte die Dispergierung sehr befördern. Ref.] R. E. Lg.

Brockmann, H.-Göttingen, **Die chromatographische Adsorption.** (Angew. Chem. **53**, 384, 1940.)

Eine ausgezeichnete Übersicht auf Grund eigener langjähriger Erfahrung, die auf viele neue Beobachtungen seit Erscheinen der Monographie von Zechmeister und von Cholnoky eingeht. — Geschichte, Apparatives, die Adsorbentien und Lösungsmittel, die Füllung des Rohres, die Elution, die sog. Ultrachromatographie für fluoreszierende Substanzen werden eingehend beschrieben. Die Anwendungen in der präparativen und analytischen Praxis werden an zahlreichen Beispielen erläutert. Farblose Stoffe lassen sich auf empirischem Wege, durch Indikatorfarbstoffe, durch entsprechende Markierung der gesuchten Zone oder durch Überführung in gefärbte Verbindungen auftrennen. In gewissen Bereichen lassen sich Zusammenhänge zwischen Adsorption und Konstitution aufzeigen; manchmal gelingt sogar die Aufspaltung von Racematen. Zum Studium der theoretischen Grundlagen der Chromatographie wäre ein Vergleich der Adsorptionsisothermen mit dem chromatographischen Verhalten wünschenswert; daraus würde sich ergeben, inwieweit eine ausreichende Trennung im Chromatogramm möglich ist, was besonders für die Untersuchung farbloser Substanzen wichtig wäre. Ebenso notwendig wäre eine weitergehende Standardisierung der Adsorptionsaktivität verschiedener Adsorbentien sowie der Aufbau einer Farbstoffreihe mit abgestufter Adsorptionsaffinität nach Art der p_H-Indikatorenreihe. Pr.

Baukloh, W.-Berlin, **Über zerstörende Wirkungen von CO und CO-haltigen Gasen.** (Chem. Fabrik **13**, 101, 1940.)

Der Zerfall von CO in $C + CO_2$ kann nur zerstörende Folgen dort haben, wo eine Kohlenstoffabscheidung möglich ist. Das wird in bestimmten Temperaturbereichen vor allem auftreten, wenn geeignete

Katalysatoren, vor allem Fe und Ni, zugegen sind. Der Angriff wird durch eine poröse Struktur weitgehend gefördert. Gußeisen wird bei 500—600° zerstört, Stahl nicht. Minette-Würfel treiben bei 550° in 45 Min. weit auf, dichter Magnetit selbst nach 150 Min. nicht. Pr.

Herbert, W., und H. Ruping-Frankfurt a. M., **Benzin- und Gasolgewinnung mit Aktivkohle aus den Restgasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch-Ruhrchemie.** (Chem. Fabrik **13**, 149, 1940.)

Bei den Hochdrucksynthesen verbleiben bei der Abkühlung nur 0,1 Proz. der gesuchten Reaktionsprodukte im Restgase, bei der unter normalem Druck mit Co- + ThO_2-Katalysatoren verlaufenden Synthese nach Fischer-Tropsch dagegen 35 Proz. Um diese ohne Zuhilfenahme von Kompression zu gewinnen, hat die Lurgi Ges. die Adsorption an Aktivkohle (Supersorbon FS) durchgeführt. Die Kohlenwasserstoffe des Benzins (bis einschl. Pentan) lassen sich ohne weiteres so gewinnen, bei Propan und Butan (zusammen als Gasol bezeichnet) stört der große CO_2-Gehalt, der mitadsorbiert wird. Es hat sich aber ergeben, daß die bei der Regenerierung der Aktivkohle erfolgende Desorption durch Wasserdampf in Stufen verläuft, und daß die CO_2 fast quantitativ ausgetrieben wird, ehe Propan und Butan übergehen. Auf diesem Wege ist die Gewinnung aller wertvollen Syntheseprodukte bei gewöhnlichen Drucken möglich, während nur eine Aufspaltung der leichten und schwereren Kohlenwasserstoffe (Gasol/Benzin) in einer Druckdestillationskolonne erfolgen muß. Der Verschleiß an Kohle ist sehr gering, ca. 1 kg je 1000 Ltr. Benzin. Der Arbeitsgang läuft mit 4 Adsorbern in Serie in 4 Stufen: Beladung — Trocknung — Kühlung — Ausdämpfung. Harzbildende ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die die Adsorption stören würden, treten zum Glück bei dieser Synthese nicht auf. Pr.

Vaubel, W.-Darmstadt, **Die Schwierigkeit der Herstellung vollkommen gleichmäßiger Mischungen.** (Chemiker-Ztg. **63**, 711, 1939.)

An verschiedenen praktischen Beispielen wird aufgezeigt, daß auch bei genauester Analysendurchführung sehr verschiedene Ergebnisse verschiedener Laboratorien nur auf unvollkommene Mischung zurückzuführen sind. Als Beispiele werden angeführt: Farbstoffhalbfabrikate, Mörtel, Fette, Teigwaren, Wurst. Bemerkenswert erscheint z. B., daß verschiedene Messingdrähte aus einem Drahtnetz verschiedene Cu:Zn-Verhältnisse zeigen, oder daß der Eigengehalt eines Nudelteiges, der 4 Eier auf 1 kg Mehl enthielt, von verschiedenen Analytikern auf 1 bis 8 Eier bestimmt wurde. Es ist die Herstellung einer wirklich homogenen Mischung für analytische Probenahme äußerst schwierig. Pr.

Weiss, L., und H. Sieger-Frankfurt a. M., **Die Fällung der Kieselsäure durch Gelatine.** (Z. analyt. Chem. **119**, 245, 1940.)

Unter Bezugnahme auf umfassende Versuche in verschiedenen Laboratorien des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute wird ein Verfahren mitgeteilt, nach dem man Kieselsäure in vorzüglich filtrierbarer Form quantitativ abzuscheiden vermag. Zunächst muß die Kieselsäure in der Lösung möglichst weitgehend entwässert werden, und das geschieht durch Kochen unter starkem Säure- oder (und) Salzzusatz. Dann erfolgt, erst nach Abkühlung auf 70° oder weniger, der Zusatz einer frisch bereiteten 2—5proz. Gelatinelösung, wobei ungefähr das Verhältnis SiO_2: Gelatine = 10:1 eingehalten werden sollte. Nach 5 Min. Stehen kann filtriert werden. Diese Methodik ist auch verwendbar in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Verff. meinen, daß es sich nur um eine „mechanische Niederschlagung" der Kieselsäure handelt, bei der sich die Gelatine auf dem weitgehend entwässerten Kieselsäurehydrat abscheidet. „Dadurch werden die Kieselsäureteilchen bedeutend vergrößert und beschwert und so zur Abscheidung gebracht. Diese großen Teilchen sind dann gut filtrierbar. Es muß nach unserer Ansicht erst Kieselgel, wenn auch nur im Anfangsstadium der Ausscheidung durch Kochen (Entwässern) gebildet werden, erst dann kann Gelatine zur Wirkung kommen." — Auch andere schwer filtrierbare Niederschläge, wie z. B. TiO_2, SnO_2, CaF_2, As_2S_3, ZnS usw., lassen sich mit Hilfe von Gelatinezusätzen in eine leichter filtrierbare Form überführen. — Behandelt man die Gelatine in der Hitze mit NaOH, um ihren Kalkgehalt abzuscheiden, so wirkt sich die bei über 65° einsetzende thermische Umwandlung der Gelatine bei der Kieselsäurefällung verzögernd aus. — Die Verff. machen noch den Hinweis, daß der Gelatinezusatz bei der Metallelektrolyse wahrscheinlich in dem Sinne wirkt, daß die Kieselsäurespuren im Elektrolyten durch die Gelatine ausgefällt werden. Elektrolysiert man ohne Gelatinezusatz, so kann die Kieselsäure sich auf den Elektroden als Film abscheiden, den Stromübergang erschweren und die Art der Abscheidung der Metalle ungünstig beeinflussen. Pr.

Kapsenberg, G.-Groningen (Holl.), Hyg. Labor. **Eine „Kulturkappe" an Stelle des Wattepfropfens.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 80, 1940.)

Es wird eine Aluminiumkappe als Verschluß für bakteriologische Kulturgefäße beschrieben. Es interessiert besonders die starke Verzögerung der Austrocknung von Agarnährböden in kappenverschlossenen Gefäßen gegenüber der raschen Austrocknung in watteverschlossenen Gefäßen. Kappenverschlossene Nährböden behalten ihre Brauchbarkeit bis zu dreifacher Zeit. Knöll.

Wüst, J.-München, **Über verschiedene Formen elektrischer Spitzenentladungen und ihre Bedeutung für das Wünschelrutenproblem.** (Z. Wünschelrutenforschg. **1940**, Nr. 4/6.)

Verf. berichtet über Versuche mit einem Spitzenzähler: eine Spitzenelektrode ist symmetrisch in der Achse einer Metallringelektrode frei in Luft (Atmosphärendruck!) angeordnet. Bei positiver oder negativer Spitze ergeben sich in Abhängigkeit von der Spannung verschiedenartige Entladungsformen (kontinuierliche „stille" und stoßförmige Entladungen), die — insbesondere bei positiver Spitze — eine große Empfindlichkeit auf in die Nähe gebrachte Leiter, Isolatoren oder Ionisatoren (radioaktive Mineralien, Flammen) besitzen, wie Verf. an Hand umfangreichen, exakt beobachteten Materials zeigt. Bei der bekannten hohen Empfindlichkeit solcher kurz vor der selbständigen Entladung stehenden Anordnungen auf Änderungen des Feldverlaufs, des Ionisierungsgrades und der Luftströmungsverhältnisse (Heranführung von Staubteilchen und Ionen) erscheint aber die vom Verf. als durch die Versuche für zwingend bewiesen erachtete Annahme von geladenen Ausströmungen der leitenden Stoffe und des lebenden Körpers, die diese Körper immer als „Aura" mit sich führen sollen, nicht hinreichend gestützt. Noch schwieriger wird es, dem Verf. zu folgen bei seiner hypothetischen Deutung des

Wünschelrutenphänomens. Verf. beobachtete eine weitgehende Übereinstimmung der Reaktionen der positiven Spitze mit denen eines Wünschelrutengängers, insbesondere auf radioaktive Mineralien. Verf. stellt sich vor, daß die Körperoberfläche des Rutengängers durch Zusammenwirken gewisser Haare mit dem vegetativen Nervensystem ein körpereigenes Spitzenzählersystem bilde, gespeist von pulsierenden Gleichströmen des Nervensystems (!!??). H. Schfr.

Ludloff, H.-Ithaca, Cornel Univ., **Ultraschallverfahren zur Bestimmung der elastischen Konstanten fester Körper.** (Physic. Rev. [2] **55**, 593, 1939.)

Durch Interferenzen von Licht, welches auf undurchsichtige Körper auftrifft, die durch Ultraschall erregt sind, lassen sich deren elastische Konstanten bestimmen. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

v. Ardenne, M., K. Endell und U. Hofmann, **Untersuchungen feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universalelektronenmikroskop.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209, 1940.)

Die kleinsten (sechsseitigen) Kaolinitkristalle in einem Kaolin hatten 20 mμ Dicke und 100 bis 500 mμ Länge. In den Montmorillonitplättchen eines Bentonits ließen sich Lamellen von etwa 1 mμ Dicke und 300 mμ Länge nachweisen. R. E. Lg.

Aliverti, G., und G. Lovera-Pavia, **Die meteorologischen Erscheinungen auf dem Ozean und das elektrische Erdfeld.** (Atti Torino **74**, 3, 1939.)

Messungen an den durch Wind schäumenden Wellen. Bestätigung, daß dieses Zerspritzen des Meerwassers von Bedeutung ist für die Bildung von Luftionen und Kondensationskernen in den unteren Atmosphärenschichten. [Zum gleichen Ergebnis kommt H. R. Neumann, Gerlands Beitr. **56**, 49, 1940.] R. E. Lg.

Chapman, S.-South Kensington, Imp. Coll. Sci. Techn., **Bemerkung über atmosphärisches Natrium.** (Astrophysic. J. **30**, 309, 1939.)

Wenn auch die Na-Atome der 60—130 km hohen Atmosphärenschichten langlebig sind, so ist doch zuweilen Übergang in NaO anzunehmen. Dann tritt nach $NaO + O = Na + O_2$ wieder Neubildung ein. R. E. Lg.

Wildt, R.-Princeton, Observatory, **Über die chemische Natur der Färbung in den Wolken des Jupiter.** (Monthly Not. **99**, 616, 1939.)

Die in der Jupiteratmosphäre bei etwa — 112° C vorhandenen Ammoniakwolken enthalten wahrscheinlich kolloides Na, das je nach der Konzentration Blau bis Braun gibt. Rotfärbung ließe sich auf kolloides Ca zurückführen. R. E. Lg.

Biastoch, K., und U. Hofmann-Rostock, Chem. Inst., **Röntgenaufnahmen von Koks.** (Angew. Chem. **53**, 327, 1940.)

Bei der lockergebauten Aktivkohle Supranorit hört bei Temperaturerhöhung ein Wachstum der C-Atome dann auf (bei 1100° C), wenn die Kohlenstoffverbindungen, welche naszierenden C liefern können, erschöpft sind. Bei Glanzkohlenstoff, Koks und Retortengraphit liegen aber die Kristallite so dicht zusammen, daß nach Erschöpfung der C-Verbindungen noch ein gewisses Wachstum von einem auf Kosten des anderen (Rekristallisation) stattfinden kann.

Das niedrige spezifische Gewicht von Koks gegenüber Graphit wird gedeutet durch die „Kryptoporen", die sich nicht mit Xylol füllen können. [Da nach B. Neumann (1934) das spezifische Gewicht von Koks beim Mahlen ansteigt, könnte man vielleicht annehmen, daß beim Glühen die C-Verbindungen oder der naszierende C an die Oberfläche dringt und dort die Kapillarenausgänge verstopft. Ref.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Bomskov, Ch., und B. Sladovic-Freiburg i. Br., Chirurg. Klin., **Der Thymus als innersekretorisches Organ.** (Dtsch. med. Wschr. **1940**, 589.)

„Bekanntlich ist das Wachstum unter allen biologischen Vorgängen am schwersten zu messen." Erst die Möglichkeit, den Thymus, d. h. das typische Wachstumsorgan, durch Röntgenstrahlen restlos zu zerstören, ohne den Organismus sonst ernstlich zu schädigen, ermöglichte einen Einblick in die Wirkungsweise verschiedener hier beteiligter Hormone. Es zeigt sich dabei ein thymotropes Hormon des Hypophysenvorderlappens, ein Eiweißkörper, der den Thymus zur Funktion anregt, und außerdem ein vom Thymus produziertes Hormon, welches dort von Blutlymphozyten aufgenommen und an Bedarfsorten wieder abgegeben wird. Dieses mobilisiert Kohlehydrate für das Wachstum, während die Kohlehydratmobilisation durch die Schilddrüse der Energielieferung dient. R. E. Lg.

Gäumann, E., und O. Jaag, **Der Einfluß des Windes auf die pflanzliche Transpiration.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **49**, 178, 1939.)

Während bei Amaryllis die Steigerung der Transpiration mit steigender Windgeschwindigkeit dem entspricht, was man physikalisch erwarten kann, gibt es bei Phyllitis scolopendrium wiederholte ruckartige Sprünge der Transpirationssteigerung. Bedingt sind diese durch ein thixotropes Verhalten: Durch mechanische Zerteilung der Mizellarketten des Protoplasmas wird die Filtrierbarkeit von Wasser und damit der Wasseraustritt in die Interzellularen stark erhöht. [Synärese durch das Schütteln? Ref.] R. E. Lg.

Bungenberg de Jong, H. G.-Leiden, und O. Bank, **Mechanismen der Farbstoffaufnahme II.** (Protoplasma **34**, 1, 1940.)

Die die Diffusionsfähigkeit sehr stark herabsetzenden Modelle der (—) Agar- und (+) Gelatinekugeln ergeben im allgemeinen eine Farbstoffspeicherung nach den aus elektrischer Bindung folgenden Erwartungen (abweichend nur Farbstoffe, deren reine Anionen- oder Kationennatur nach ihrer Struktur anzuzweifeln ist, oder solche, bei denen andere als elektrische Bindungskräfte wirksam werden). So nimmt auch die Färbung des Agar mit positiven Farbstoffen mit zunehmender C_H und mit wachsendem Neutralsalzzusatz ab. Das Gelatinekation wird durch Laugenzusatz zum -anion und muß sich mit positiven Farbstoffen anfärben; im isoelektrischen Bereiche nimmt Gelatine Anionen und Kationen des Farbstoffes auf (Zwitterionennatur). Die Färbungshemmung durch Neutralsalze folgt Ionenregeln. Die ungleiche p_H-Resistenz der beiden Modellkörper ist der größeren Säurestärke der SO_4''-Gruppe des Agar im Vergleich zur CO_2'-Gruppe der Gelatine zuzuschreiben. Im übrigen sollte der Mechanismus elektrischer Bindung besser Färbungen aus Wechselwirkungen von Farbstoff- und Kolloidionen (Bildung von Farbkolloidsalzen, Koazervaten) vor-

behalten bleiben, doch dürfte auch hier der Koazervation ein im wesentlichen Speicherungsmechanismus darstellender Ionenaustausch vorangehen. An weiteren Modellen, in denen im geschlossenen Raum Farbstoffkoazervate gebildet werden können, werden einige zytologisch bemerkenswerte Veränderungen festgestellt. Komplexsysteme zeigen statt der Selektivität ein Verhalten ähnlich isoelektrischer Gelatine, allerdings unter Zusammenwirken der beiden Kolloidkomponenten. — Mittels des Ausschüttelungsmechanismus, der nicht auf organische fettlösliche Stoffe beschränkt, sondern auch bei Kolloiden wirksam ist, lassen sich Kern- und Vakuolenfarbstoffe gut unterscheiden. Hier zeigt sich bei einfachen Kolloidionen wie bei Komplexsystemen neben der Färbungsaufhebung bei geringen, eine -zunahme bei sehr hohen Salzkonzentrationen (Deutung unter Berücksichtigung der Löslichkeitserniedrigung im Wasser).

Wohl bei jeder Färbung sind elektrische und andere Faktoren nebeneinander beteiligt und treten nur in verschiedener Weise hervor. Ausbleiben der Zellfärbung kann außer auf der Wirksamkeit der Permeabilitätsschranke auf dem Fehlen von Kolloiden bzw. Kristalloiden für den Ionenaustausch beruhen. Auf solche und einige weitere Folgerungen aus den Versuchen für Zell- und Vakuolenfärbungen mag hier nur noch hingewiesen werden. —r.

Bungenberg de Jong, H. G.-Leiden, O. Bank und E. G. Hoskam, **Morphologische Studien an Komplexkoazervaten. Flüssige bzw. gelatinierte Schaum- und Hohlkörper.** (Protoplasma **34**, 30, 1940.)

Die auf Fragen der Kernstruktur und der schaumigen Zytoplasmadegeneration anzuwendenden Modellversuche erweisen die aus stark negativen Gummiarabikum / Gelatinekoazervattropfen durch Neutralsalzentfernung und Freiwerden von Gummiarabikum entstehenden Hohlkörper als durch anomale Elektroendosmose entstanden. Bei Ausbleiben der zu ihrer Erhaltung nötigen Arbeit degenerieren die Hohlkörper ebenso wie durch Zusatz von wenig Neutralsalz zu homogenen Tropfen; durch NaOH-Wirkung kommt es zu schaumiger Degeneration. Die gelatinierten Hohlkörper können sich durch osmotische oder Druckeinwirkung einstülpen; ihre Membran ist für Rohrzucker, Neutralsalze, Glyzerin, Alkohol oder Harnstoff nicht ganz undurchlässig und wird bei der Einstülpung elastisch deformiert. Bei der Entstehung von Hohlkörpern im elektrischen Felde, die eine Funktion von Tropfengröße und Feldstärke ist, werden dieselben Bildungsstufen durchlaufen; bei mehrmaliger Wiederholung kann das Phänomen der pulsierenden Vakuole (Bungenberg de Jong bei Toluidinblau-Gummiarabikum-Koazervaten ohne Einwirkung elektrischen Stromes; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **41**, 643, 1938) auftreten. Hohlkörper, die durch Ersatz der Gleichgewichtsflüssigkeit durch isohydrisches Wasser entstanden sind, degenerieren im elektrischen Felde zu homogenen oder vakuolisierten Tropfen und stellen sich bei Aufhebung des Feldes wieder her. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Einfluß des Lichtes auf Exosmose und Speicherung von Salzen im Kartoffelknollengewebe.** (Protoplasma **34**, 55, 1940.)

An 3—4 mm dicken Gewebescheiben in dest. Wasser ist die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt worden (die nachweislich nur von der Exosmose der Salze abhängt, während CO_2 oder organische Säuren nicht abgegeben werden). Bei Neigung zur Abnahme bleiben die Werte ziemlich gleichmäßig, sind aber am nächsten Tage viel niedriger. Elektrisches Licht (200-W-Lampe) beeinflußt die Salzexosmose nicht merklich. Das an UV reiche Licht der Quecksilberlampe vermindert sie anfangs und steigert sie hernach und das auch noch kurze Zeit nach Verdunkelung. Beim Sonnenlicht wirken die sichtbaren Strahlen exosmoseerhöhend, die UV-Strahlen wie die Quecksilberlampe, wobei die Exosmoseverminderung entsprechend den Strahlen größerer Wellenlänge stärker ist und gelegentlich sogar zu Endosmose führt. Genügend starke sichtbare und UV-Strahlen bewirken also eine reversible Permeabilitätszunahme für Salze, UV-Strahlen eines andern Wellenbereiches ferner eine Salzspeicherung und verlangsamt Exosmose oder gar Endosmose (Deutung der Befunde nach des Verf. Vitaidtheorie). —r.

Härtel, O.-München, **Physiologische Studien an Hymenophyllaceen I.** (Protoplasma **34**, 117, 1940.)

Die äußerst schwere Plasmolysierbarkeit der untersuchten Arten von Hymenophyllum und Trichomanes beruht hauptsächlich auf der Impermeabilität der Membran für das Plasmolytikum, doch greift auch die Wasserpermeabilität der Protoplasten in den Vorgang ein. Beide Faktoren können durch die Vorbehandlung beeinflußt werden; in Licht ist die Permeabilität stark erhöht, in destilliertem Wasser geringer, nach Luftaufenthalt am geringsten. Mit der leichteren Plasmolysierbarkeit geht leichtere und stärkere Färbbarkeit und Viskositätsabnahme des Zellinhalts einher. Die Färbungsunterschiede werden auf eine Änderung der Ladung von Membran und Plasma zurückgeführt, die zugleich den Quellungszustand und damit Porenweite und Permeiervermögen reguliert. —r.

Weber, Fr.-Graz, **Eiweißspindeln von Valerianella.** (Protoplasma **34**, 148, 1940.)

Die hier in Zellen der Blattoberhaut vorkommenden, biegsamen, doppelbrechenden Gebilde werden bei lebhafter Strömungsbewegung fortgetragen; daraus und aus der Entstehung im strömenden Zytoplasma könnte sich ihr fibrillarer Bau erklären. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baues des Protoplasmas II.** (Protoplasma **34**, 161, 1940.)

Die Verminderung der Plotnikow-Streuung/1 mm Schichtdicke (s. Kolloid-Z. **90**, 358) von Blattparenchym ist im lebenden Gewebe viel stärker als im toten; der Einfluß der Wasserabgabe ist ziemlich schwach. Wie beim Absterben vermindert sich die Streuung mit dem Altern der Blattparenchyme; wahrscheinlich nimmt also die Kompliziertheit der Vitaidmolekeln ab (Umwandlung in sekundäre Vitaide). Weitere Streuungsmessungen an Hefesuspensionen bestätigen frühere Folgerungen über nekrobiotische Strahlen und Todeswärme (s. Kolloid-Z. **72**, 367; **82**, 232). Verminderungen der longitudinalen Streuung von osmotisch beeinflußten Blattparenchymen beruhen auf protoplasmatischen Deformationen infolge Wasserabgabe oder -aufnahme und stehen gleichfalls mit dem Vitaidzerfall in Beziehung. Ebenso erklärt sich, daß nach Verstärkung der Gesamtstreuung durch Anästhetizis und beginnende Koagulationen nachher eine Streuungsabnahme bis zum Absterben eintritt. Unter den Abtötungsmitteln ergibt sich dabei die Reihe: Kochen < Erhitzen auf 80°, Sublimat, Alkohol, JJK < Formalin < Saponin < HCl. —r.

Pekarek, J.-Graz, **Absolute Viskositätsmessungen mit Hilfe der Brown'schen Molekularbewegung IX.** (Protoplasma **34**, 177, 1940.)

In Fortsetzung früherer Anwendung der Methode (s. Kolloid-Z. **75**, 251) wird gezeigt, wie bei Kappenplasmolyse mit steigender Einwirkungsdauer des KNO_3 die absolute Viskosität der in wachsendem Maße quellenden Intergranularsubstanz des Protoplasmas fortgesetzt sinkt. Während bei Allium cepa die Viskosität des mäßig verflüssigten Zytoplasmas ~ 10mal so hoch wie die des Wassers ist, wird die größerer Kappen zum 7- oder gar nur zum 4fachen des Wassers gefunden. —r.

Bank, O., und E. G. Hoskam-Leiden, **Ionenfolgen für die Aufhebung von Komplexsystemen.** (Protoplasma **34**, 188, 1940.)

Die Prüfung, ob die für die Umladung von Kolloidionen erhaltenen Ionenfolgen H. G. Bungenberg de Jong's (Kolloid-Beih. **43**, 143 und 213, 1936; **47**, 254 und **48**, 33, 1938) auch für die Aufhebung von Komplexsystemen gelten, ergibt außer der grundsätzlichen Übereinstimmung, daß Änderungen der Ionenfolgen teilweise aus dem Vermögen zugesetzter anorganischer Ionen zur Bildung höherer (Tri-) Komplexsysteme herrühren, ferner die Valenzwirkung der anorganischen Ionen von der Ladungsdichte einer der beiden Kolloidkomponenten des Systems abhängt. Wenn nämlich das Kolloidanion ladungsdichter als das -kation ist, wird große Valenzwirkung der Kationen beobachtet (und umgekehrt); daraus ergibt sich vielleicht die Möglichkeit, aus der Valenzstreuung der anorganischen Ionen den elektrischen Charakter des von jenen abgeschirmten (ladungsdichteren) Kolloidions zu ermitteln. Die Neutralsalzresistenz (nach Trübungsbestimmungen) wächst gewöhnlich mit der Ladungsdichte jedes der beiden Komplexteilnehmer; ungewöhnlich hohe Resistenz tritt vor allem dort auf, wo Neigung zur Bildung von Trikomplexen besteht. —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf dem Gebiete der Biologie II.** (Protoplasma **34**, 237, 1940.)

In diesem Literaturbericht über Arbeiten hauptsächlich der 3 letzten Jahre bis Ende 1939 sind Plan und Umgrenzung der Ausführungen wie im ersten Bericht (s. Kolloid-Z. **83**, 243) gezogen; diesmal werden 240 weitere Arbeiten einer ausführlichen kritischen Betrachtung unterzogen. Zusammen mit dem ersten Bericht und der Monographie (s. Kolloid-Z. **81**, 256, 1937) ist auch der neue Überblick für einschlägige Untersuchungen unentbehrlich. —r.

Schaede, R.-Breslau, **Über den Feinbau von Parenchymmembranen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 275, 1940.)

Aus dem Dichroismus der in Zellwänden nach Chlorzinkjodbehandlung auftretenden, intensiv blauen Liniensysteme besonders reichlicher Zelluloseablagerung werden Schlüsse auf die Mizellarstruktur der Lamellen und die Richtung der Mizellen in der Tangentialebene gezogen. —r.

Kessel, E.-Gießen, **Über Aufhebung von Formdoppelbrechung durch Druck, gezeigt am Periostracum von Mytilus edulis.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 19, 1940.)

Infolge des Deckglasdruckes wird beim Absaugen der Beobachtungsflüssigkeit an der blasige Höhlungen zeigenden Hauptschicht des Gewebes die positive Formdoppelbrechung durch Verengerung der Intermizellarlücken (reversibel) herabgesetzt, so daß die negative Eigendoppelbrechung kenntlich wird. Flächendruck eignet sich nicht für den Versuch, Alkoholentquellung ruft im Flächenbilde kenntliche Umkehr des optischen Charakters hervor, Austrocknen des Gewebes nur eine Schwächung der Doppelbrechung bis zur Isotropie. —r.

Clark, W. G., **Elektrische Polarität und Auxintransport.** (Plant Physiol. **13**, 529, 1938.)

Es werden weitere Beweise dafür erbracht, daß die elektrische Polarität der Avena-Koleoptile nicht mit der Polarität des Auxintransportes zusammenhängt. R. E. Lg.

Owada, K.-Sendai, Med. Klin., **Experimentelle Studien über die Veränderungen des Eiweißes, Kohlehydrates und Blutgases in konserviertem Blut. II.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 359, 1940.)

In anämisch gemachtem Blut, das 120 Stunden im Eisschrank aufbewahrt worden war, ist die O_2-Zehrung der Erythrozyten und die Glykolyse verstärkt, das Bluteiweiß, der k. o. Druck und der Druck je Proz. vermindert. R. E. Lg.

Döring, H.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Biologie, **Photosensibilisierung der Gene?** (Naturwiss. **26**, 819, 1939.)

Eosinzusatz zur Kulturflüssigkeit befördert die Mutationen von Askomyzet Neurospora crassa auf das Fünffache. R. E. Lg.

Stewart, W. S.-Pasadena, Inst. of Technol., **Dehnbarkeit des Zellwandmaterials in Indol-3-essigsäure.** (Amer. J. Bot. **25**, 325, 1938.)

Die Verstärkung der Dehnbarkeit bei Belastung wurde nicht nur durch diesen Wuchsstoff festgestellt, sondern auch durch andere Stoffe, die keine Wuchsstoffe sind. Deshalb wird die Annahme von Robbins (1937) bestritten, nach der diese einfache Beziehung bestehen soll. R. E. Lg.

Rix, E., und F.-H. Schulte-Marburg, Pathol. Inst., **Der Einfluß von Cholesterin auf die Wirkung des ultravioletten Lichts.** (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **101**, 429, 1938.)

Cholesterin absorbiert UV. Deshalb hemmt es die Erythembildung in der Schweinehaut, wenn es sich auf derselben (als Filter) befindet, während es die Erythembildung (als „Lichtakkumulator") fördert, wenn es sich innerhalb der Haut befindet. [Es ist bemerkenswert, daß hier die Imprägnation der Haut durch äußerliche Applikation gelang. Ref.] R. E. Lg.

Birch-Hirschfeld, L.-Berlin, Hyg. Inst., **Die sekretorische Staphylokokken-Proteinase und ihre Beziehung zu den Plasma-wirksamen Stoffen pyogener Staphylokokken.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **145**, 476, 1940.)

Gelatinasegewinnung dadurch, daß man auf einen Agar- oder Gelatinenährboden eine Cellophanfolie auflegt und darauf Staphylokokken aufimpft. Keimfreie Filtration nach Abschwemmen des Bakterienrasens und Zentrifugieren durch Jenaer Bakterienfilter G 5 auf 3, Gelatinaseverlust bei der Filtration etwa 10 Proz. Die Staphylokokken bilden eine sekretorische Proteinase; eine Antigenwirkung derselben konnte nicht nachgewiesen werden. Sie ist frei von Peptidase. Das p_H-Optimum für Gelatine-Verflüssigung bei p_H 7,3. Der Toxinkomplex ist mittels Säure und Azeton leichter flockbar; er ist leichter adsorbierbar, aber schwerer eluierbar als die Proteinase. Auf diesem Wege Trennen der Komponenten. Knöll.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Hagen, J.-Düsseldorf, Gewerbeärztl. Aufsichtsbezirk I, **Staublungenerkrankungen durch Erdfarben.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 622, 1939.)

Solche waren in einem Gutachten bestritten worden, da die Verunreinigungen der Erdfarben durch SiO_2 nicht berücksichtigt wurden. Chemische Analysen und Vergleichsmikroskopie vor und nach Einlegung in Tetralin lassen einen gewissen, wenn auch nicht hohen Gehalt an Quarzpulver in vielen Erdfarben erkennen. Anderseits werden einige schwerere Fälle von Staublungenerkrankungen aus der Erdfarbenindustrie beschrieben. Es werden Schutzmaßregeln gegen das Stauben empfohlen. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Hirata, H., H. Kotō und M. Hara, **Die Wirkung fremder Metallionen auf die innere Struktur elektrisch niedergeschlagener Metalle.** (Nippon Kinzoku Gakkai-Si. **3**, 460, 1939.)

Röntgendiagramme ließen 3 Möglichkeiten erkennen: 1. Keine Aufnahme in den Niederschlag, z. B. von Fe^{++} und Mn^{++} in Zinn-Niederschläge. 2. Das Fremdmetall sitzt in kolloider Form auf den reinen Kristallen des Hauptmetalls; z. B. Cu^{++} beim Sn oder Ni^{++} bei Ag. 3. Bildung von Legierungen; z. B.: Zn^{++} bei Cu. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Dawihl, W., und W. Rix, **Über die Festigkeitssteigerung von Quarzglas durch Temperaturerhöhung.** (Z. Physik **112**, 654, 1939.)

Aus der Tatsache, daß Quarzglas bei 800° C eine erheblich größere Festigkeit als bei Zimmertemperatur aufweist, wird geschlossen, daß Quarzglas nicht völlig amorph, d. h. ungeordnet ist, sondern daß noch Reste von Kristallgittern vorhanden sind. Die Festigkeitszunahme bei 800° C kann auf einer intramolekularen Umwandlung beruhen, ähnlich der α-β-Umwandlung des Quarzes. R. E. Lg.

d) Photographie.

Alburger, J. R., **Aluminat-Entwickler.** (J. Soc. Mot. Pict. Eng. **33**, 296, 1939.)

Im Entwickler enthaltenes $Al(OH)_3$, das in alkalischer Lösung mit Aluminat im Gleichgewicht ist, bringt eine gewisse Gerbung der Gelatineschicht hervor. Das beim Gebrauch ausfallende $Al(OH)_3$ klärt den Entwickler. R. E. Lg.

e) Färberei.

Ruggli, P., und M. Stäuble-Basel, Univ., **Über Indigosole und ihr adsorptives Verhalten.** (Helv. chim. Acta **23**, 689, 1940.)

Diese Alkalisalze der sauren Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen bilden keine kolloiden Lösungen. Das zeigt sich an ihrem Eindiffundieren in 2proz. Gelatinegallerte, dessen Geschwindigkeit Schlüsse auf die verschiedenen Molekülgrößen zuläßt. Ähnliche Verhältnisse werden bei der chromatographischen Analyse an Al_2O_3 oder $CaCO_3$ gefunden. R. E. Lg.

f) Gerberei.

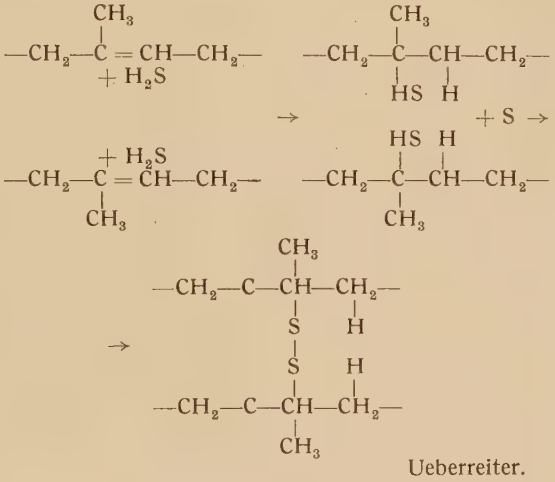
Holland, H. C., **Der Einfluß organischer Verbindungen bei der Chromgerbung.** (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 571, 1939.)

Kein Einfluß ist festzustellen, wenn, wie bei Chinon, Hydrochinon, Zuckerarten keine chemische Reaktion mit dem Chromkomplex erfolgt. Bei ionisierten Salzen organischer Säuren ist jedoch solche vorhanden. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Fisher, H. L., **Vulkanisation von Kautschuk II.** (India Rubber Wld. **102**, 56, 1940.)

Es wird eine Anschauung über die Vulkanisation des Kautschuks gegeben: Schwefelwasserstoff, welcher durch Einwirkung von Schwefel auf Kautschukbeimengungen oder den Kohlenwasserstoff selbst entsteht, lagert sich an eine Doppelbindung an und bildet ein Merkaptan. Das Kautschukmerkaptan wird dann oxydiert durch Schwefel und bildet ein Disulfid unter Rückbildung von Schwefelwasserstoff, der dann wieder weiterreagieren kann. Wenn die Merkaptangruppen, die oxydiert werden, im gleichen Molekül liegen, dann werden durch Disulfidbildung zwei Glieder desselben Moleküls miteinander verbunden, andernfalls tritt Vernetzung auf. Die Formeln mögen die Auffassung zeigen:



Ueberreiter.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Wilkes, B. G., und H. F. Robertson, **Neue oberflächenaktive Stoffe.** (Paper Trade J. **109**, 37, 1940.)

Das aus Sulfaten synthetischer sekundärer Alkohole von höherem Molekulargewicht bestehende Tergitol wird empfohlen zur Durchtränkung von Hackspänen und Baumwollhadern beim Kochen, ferner beim Bleichen, Zerfasern und Mahlen von Papierstoffen. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Wulf, H.-Berlin, **Interessantes vom Holzöl.** (Farben-Ztg. **45**, 487, 1940.)

Dieses Öl aus einer ostasiatischen wallnußähnlichen Frucht trocknet im reinen Zustand nur sehr langsam und nur bei Belichtung. Die Schicht ist runzelig. Beim Erhitzen auf 310° C wird es irreversibel fest. Während Leinölschichten quellbar sind und bei längerer Einwirkung von Wasser verseifen, gibt Holzöl unquellbare Schichten. In Verbindung mit Phenolharzen können daraus Lacke hergestellt werden, die in 4 Stunden klebfrei trocknen. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Fichter, **Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie.** (Pharmaz. Zentralhalle Deutschlands **81**, 417, 1940.)

Untersuchung von Safran auf Zugabe von Farbstoffen. Die Lösung in 70 Proz. starkem Alkohol wird durch die Aluminiumoxyd-Säule geschickt. Verbreiterung der Streifen durch Alkohol-Nachbehandlung. Untersuchung im Tageslicht und unter der Quecksilberlampe. R. E. Lg.

n) Wasser.

Seyb, E.-Ammoniakwerk Merseburg, **Die Entwicklung der Austauscher-Enthärtung an Hand zehnjähriger Betriebserfahrungen in Leuna.** (Chem. Fabrik **13**, 30, 1940.)

Nacheinander sind Austauscher aus Silikaten, Kohle und Kunststoffen im Großbetrieb ausprobiert worden. Die Leistung bezogen auf die Raumeinheit hat sich vom Grünsand- bis zum Wofatit-Enthärter vervierfacht. Das Korn ist gröber geworden und gestattet jetzt viel größere Schütthöhen. Auch die chemische Festigkeit hat erheblich zugenommen. Der Silikat-Austauscher erlaubt nur ein enges p_H-Bereich zu behandeln, da er sonst zerstört würde. Der Kohle-Austauscher ist auch noch mit saurem Speisewasser brauchbar. Wofatit-Austauscher sind auch im basischen Bereich bis $p_H = 9{,}5$ beständig. Die Temperaturbeständigkeit liegt ebenfalls bei den letzteren am günstigsten. Vor allem ist aber die mechanische Festigkeit sehr beachtlich. Während die beiden früher benützten Austauscher einen sehr erheblichen Abrieb zeigten, hat der Wofatit nach zweijährigem dauerndem Gebrauch keine Abnützung ergeben, obgleich eine sehr wirksame Spülvorrichtung eingebaut wurde, die die anderen Werkstoffe längst zerkrümelt haben würde. Ferner konnten die Stundenleistung und die Laufzeit der Filteranlagen verbessert werden. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Matthias, B. A., **Neuere Filtrationsmethoden in der chemischen Industrie.** (Chemiker-Ztg. **63**, 369, 396, 1939.)

Gedrängte Übersicht über die Haupttypen technischer Filter: Nutschen, Kammer- und Rahmenpressen, Blattfilter (Kelly, Sweetland), Beutelfilter, Filterkerzen, Sandfilter, chemische Filter (Permutit, Aktivkohle usw.), Metafilter, Membranfilter; ferner kurzer Hinweis auf die verschiedenen kontinuierlich arbeitenden Filter und die Gasfilter. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Murayama, A., T. Suzuki und M. Itoh-Tokio, Zahnärztl. Akad., **Vergleichende Betrachtungen über vier Arten von Entkalkungsflüssigkeiten sowie über den Einfluß der Erwärmung auf die Entkalkungsgeschwindigkeit.** (Trans. Soc. Pathol. Japon. **27**, 99, 1937.)

5 Proz. HNO_3 oder 10 Proz. Trichloressigsäure entkalken Knochenstücke und Zähne am raschesten. 25 Proz. Ameisensäure braucht doppelte Zeit, 5 Proz. Sulfosalizylsäure noch mehr. Bei Erwärmung tritt leicht Zellzerstörung ein. Ameisensäure und Trichloressigsäure erhalten die Färbbarkeit in Hämatoxylin-Eosin besser als NHO_3. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Ueberreiter, Kurt-Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. Phys. Chemie, **Über innere und äußere Weichmachung von makromolekularen Stoffen.** (Angew. Chem. **53**, 247, 1940.)

Mit Hilfe einer vom Verf. in einer vorangegangenen Arbeit mitgeteilten Auffassung des Zustandes makromolekularer Stoffe, welche als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur gekennzeichnet wurden (Kunststoffe **30**, 170, 1940), werden die Probleme der Weichmachung erläutert. Die Bezeichnung „Weichmachung" entstand auf rein anschaulicher Grundlage, es wird dabei allgemein die Überführung eines harten in einen weichen Kunststoff als Weichmachung bezeichnet, obwohl zu diesem Zwecke gänzlich verschiedene Methoden anwendbar sind. Zur Erklärung werden die Begriffe innere und äußere Weichmachung eingeführt. Nach der früher entwickelten Theorie beruhen die physikalischen Eigenschaften eines makromolekularen Stoffes auf dem Grad der Beweglichkeit seiner Mikrostrukturelemente; sind diese in hohem Maße beweglich, dann liegt auch ihr Einfriergebiet bei tiefen Temperaturen, der Stoff ist kautschukähnlich, liegen aber gelenkstarre Strukturglieder vor, dann liegt die Temperatur des Einfriergebietes, bei der also die Kettenglieder der Makrostruktur ihre Beweglichkeit gegeneinander verlieren, sehr hoch. Als einfaches Beispiel diene ein Thermoplast, welcher oberhalb seiner Einfriertemperatur, bei welcher die Mikroglieder der Makrostruktur beweglich sind, geformt werden kann und dann durch Abkühlung unterhalb seines Einfriergebietes stabilisiert wird, weil durch die Unbeweglichkeit der eingefrorenen Kettenglieder die gewünschte Formgebung erhalten bleibt.

Als innere Weichmachung bezeichnet Verf. den Austausch von gelenkstarren gegen gelenkbewegliche Bauelemente in der Makrostruktur, wodurch die Beweglichkeit des Gerüstes erhöht werden kann. Er weist das am Beispiel des Mischpolymerisates Styrol—Butadien nach. Polystyrol ist verhältnismäßig gelenkstarr (hohe Einfriertemperatur), Butadien äußerst gelenkbeweglich. Die Mischpolymerisate verkörpern die Übergänge mit ihren, den verschiedenen Zusammensetzungen entsprechenden Weichheitsgraden: Innere Weichmachung = Mischpolymerisat aus gelenkstarrer und gelenkbeweglicher Komponente. Der Vorteil der inneren Weichmachung besteht darin, daß das System beweglicher wird, ohne daß die Makrostruktur selbst aufgelockert wird; es werden daher beim sehr „gelenkbeweglichen" synthetischen Kautschuk Dehnungen von vielen Hundert Prozent ohne Verschiebung der Makromoleküle gegeneinander (plastisches Fließen) möglich.

Im Gegensatz dazu werden bei der äußeren Weichmachung Lösungsmittelmoleküle zwischen die Makrostruktur eingelagert; sie binden durch Solvatation die Kohäsionskräfte, so daß die Beweglichkeit der Mikroelemente der Makrostruktur erhöht wird, was sich in einer Herabsetzung der Einfriertemperatur äußert. Stark weichmachende Stoffe setzen also die Einfriertemperatur stark herab, Beispiel Polystyrol-Äthylbenzol; weniger weichmachende vermehren die Beweglichkeit der Strukturglieder in geringerem Maße, Beispiel Novolak-Trikresylphosphat.

Äußere Weichmachung = Zusatz von Lösungsmitteln.

Durch Feststellung der Einfriertemperatur kann also die „Kältebeständigkeit" eines weichgemachten Kunststoffes schnell und eindeutiger erkannt werden als durch die übliche Schlagbeanspruchung bei tiefer Temperatur. Eigenreferat.

Bücherbesprechungen.

Organische Chemie. Von Dr. Wilhelm Schlenk jun.-Mannheim. Zweite, verbesserte Aufl. 224 Seiten, mit 17 Abb. Sammlung Göschen, Bd. 38. (Berlin 1939, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Preis geb. RM 1.62.

Als Einführungsbuch in die organische Chemie — und „Einführungsbücher" wollen ja doch diese Bändchen der Sammlung Göschen sein — bringt der schon in 2. Auflage vorliegende Band eine erstaunliche, vielleicht für den Zweck sogar etwas zu große Fülle an Tatsachen und Theorien. Physiologische Vorgänge, die heute im Brennpunkt wissenschaftlicher Forschung stehen, sind erfreulich ausführlich behandelt. Auf technische Verfahren und Verwendungen wird hinreichend hingewiesen. Die Sprache muß bei der Platzbeschränkung knapp und beherrscht sein; sie ist aber trotzdem klar und verständlich. So erfüllt das Büchlein die gestellten Forderungen.

Auf einiges darf aber hingewiesen werden. Die letzte Auflage der „Methoden der organischen Chemie" stammt von Houben, nicht von Houben-Weyl (S. 5). Die Annahme, Erdöl entstamme tierischen Organismen, hat Engler selbst später zugunsten der Ansicht aufgegeben, daß hauptsächlich die Mikroflora als Ausgangspunkt in Betracht kommt (S. 22). Beweisend hierfür sind die Arbeiten von Treibs. Chloralhydrat dürfte heute kaum mehr ein „vielverwendetes" Schlafmittel sein. Steinkohlenteerbenzol, das nicht besonders gereinigt ist, enthält nicht häufig, sondern stets kleine Mengen von Thiophen, das man übrigens praktisch nicht aus Succinaldehyd, sondern aus Bernsteinsäure darstellt.

Vielleicht darf hier auch einmal gesagt sein, daß die Rechtschreibung wie sonst in der deutschen Sprache auch in chemischen Ausdrücken einheitlich sein sollte, wobei das Beispiel der Berichte der Dtsch. Chem. Ges. oder Liebig's Annalen maßgebend sein muß. Man sollte also z. B. Carbonsäure, cyclisch, Cyan und Cystin und nicht Karbonsäure, zyklisch, Zyan und Zystin schreiben, wie es in vorliegendem Buch, aber auch sonst zuweilen geschieht.

Diese kleinen Ausstellungen ändern nichts an der allgemeinen Güte des Buches.

W. Steinkopf (Dresden).

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. Holleman. 21. umgearbeitete und vermehrte Auflage von Friedrich Richter. XII, 549 Seiten mit 97 Figuren. (Berlin 1940, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Preis geb. RM 18.—.

Wenn ein Lehrbuch in 21 Auflagen erscheint, so ist das allein schon ein schöner Beweis für seine Daseinsberechtigung und Notwendigkeit. In der Tat kann der „Holleman" den Ruf für sich in Anspruch nehmen, eines der beliebtesten und am meisten gelesenen Lehrbücher der organischen Chemie zu sein. Die im Vorwort zur ersten Auflage niedergelegten Grundgedanken treffen auch heute noch das Richtige und verdienen volle Anerkennung. Daher konnte der Grundbau des Lehrbuches mit der klassischen Einteilung der organischen Chemie in aliphatische, aromatische und heterozyklische Verbindungen beibehalten werden, nur mußten in diesen Grundbau all die neueren Errungenschaften und Fortschritte eingegliedert werden, die zahlreiche in stetiger Weiterentwicklung begriffene Gebiete mit sich gebracht haben. In immer ausgedehnterem Maße haben an der Erforschung des feineren Baues organischer Verbindungen die neueren physikalischen Untersuchungsmethoden erheblichen Anteil gehabt, denen in dankenswerter Weise einige besondere Abschnitte gewidmet worden sind. Das noch immer in ständigem Flusse und stetigem Wachsen befindliche Gebiet der Naturstoffe bedurfte in erster Linie einer Erweiterung und Ergänzung gegenüber den früheren Auflagen. Diese notwendige Erweiterung wurde ohne nennenswerte Steigerung des Umfanges durch eine vorteilhafte Vergrößerung des Formates ausgeglichen. Man muß dabei anerkennen, daß alle wichtigen Kapitel mit der gleichen Liebe und Sorgfalt ohne einseitige Bevorzugung irgendeines Abschnittes behandelt und dem neuesten Stand unserer Wissenschaft angeglichen worden sind.

Das Lehrbuch erfüllt also in jeder Hinsicht seine doppelte Aufgabe, die ihm nach dem Vorworte des Bearbeiters zukommen soll, nämlich dem Anfänger die Kenntnis der Grundlagen zu vermitteln und den Fortgeschrittenen auf die Probleme der Gegenwart vorzubereiten. Für den Fortgeschrittenen würde es hierzu sicher von erheblichem Nutzen sein, wenn er durch zahlreichere Hinweise auf Autoren, Originalarbeiten und entwicklungsgeschichtliche Daten mit dem Originalschrifttum in Verbindung gebracht würde.

M. Boëtius (Dresden).

Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. Von Dr. Erna Brennecke. (XLI. Bd. der Sammlung „Die chemische Analyse". Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben unter Mitwirkung vieler Fachgenossen von Prof. Wilhelm Böttger, Hannover.) XII, 243 Seiten, mit 5 Abbildungen. (Stuttgart 1939, Verlag Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 20.40, geb. RM 22.—.

Keinem zweiten Reagens kommt eine so weitgehende Verwendbarkeit in der analytischen Chemie zu wie dem Schwefelwasserstoff, und die Zahl der Arbeiten über die mit seiner Hilfe ausführbaren Bestimmungen und Trennungen von Schwermetallkationen ist besonders groß. Das vorliegende Buch, in dem das im Laufe von mehr als 100 Jahren gesammelte und weit verbreitete Beobachtungsmaterial kritisch gesichtet und gewissenhaft zusammengestellt ist, bildet daher eine wertvolle Bereicherung der analytisch-chemischen Literatur.

Das umfangreichste Kapitel des Buches ist dem Verhalten der einzelnen Schwermetallsulfide bei Bestimmungen und Trennungen gewidmet. Hier werden die Fällungsbedingungen, die Behandlung des Niederschlags und seine Auflösbarkeit eingehend besprochen. Weitere Kapitel behandeln „Allgemeines über die Sulfidfällungen", die „Ausführung von Sulfidfällungen" und „Nachweis und Bestimmung von H_2S und Sulfidschwefel".

Sowohl für den Unterricht wie für die Forschung wird das Buch wertvolle Auskunft und Anregung bieten.

Poethke (Leipzig).

Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann-Tübingen und Prof. Dr. Karl Myrbäck-Stockholm. Lieferung 2, Seite 173—476 mit 6 Abbildungen. (Leipzig 1940, Georg Thieme.) Subskriptionspreis RM 30.40.

Die 20 Abschnitte dieser Lieferung verstärken den Eindruck, daß dieses Werk Vollständigkeit bringen wird. Stärke, Glykogen, Zellulose, Chitin, Pektin, Askorbinsäure, die Eiweiße sind schon großenteils erledigt. Bezüglich der letzteren einigen sich A. Schäffner und K. Felix in der Äußerung von Bedenken gegen die Zykloltheorie. Wahrscheinlich wird

Astbury noch einmal darauf zurückkommen. Die synthetischen Polypeptide bringt E. Abderhalden, soweit sie für Enzymuntersuchungen bedeutsam sind. Es wird nicht der Eindruck einer Überschneidung erweckt, wenn St. J. v. Przylecki nach W. Klein nochmals auf die Nukleinsäureabkömmlinge eingeht. Denn er behandelt sie von anderem Gesichtspunkt als „Mehrstoffe" (Symplexe), d. h. als Verbindungen zwischen Einzelstoffen, von denen mindestens einer kolloider Natur ist. Felix wählt die Enzyme zum möglichst schonenden Abbau der großen Proteinmoleküle. Bei C. G. Holmberg sind die Tabellen der zellfremden Akzeptorfarbstoffe (als einer der Substrate der Dehydrogenase-Enzyme) sehr übersichtlich. Er kann auch 14 zelleigene Akzeptorfarben anreihen. Dem Berichterstatter war es bemerkenswert, daß Globin nur das halbe Molekulargewicht des Hämoglobins hat. Starke Harnstofflösungen werden also gewissermaßen ein Doppelmolekül spalten. Derartige Anregungen zum Nachdenken finden sich hier viele.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von. Prof. Dr. E. Bamann-Tübingen und Prof. Dr. K. Myrbäk-Stockholm. Lieferung 3. 392 Seiten mit 249 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag Georg Thieme.) Preis brosch. RM 39.20.

Wenn auch „die röntgenologische Untersuchung von Naturstoffen und künstlich hergestellten Verbindungen von hohem Molekulargewicht zur Zeit kaum eine exakte Wissenschaft ist", so zeigen doch die Ergebnisse von W. T. Astbury, daß sie für die Erforschung der Eiweißkörper bereits außerordentliches geleistet hat. Was er z. B. bei der Eiweißdenaturierung gefunden hat, sollte einmal verglichen werden mit den polarographischen Untersuchungen über die Denaturierung, welche R. Brdička später darstellt. Auch die Untersuchungen der monomolekularen Eiweißfilme sind kolloidchemisch wichtig. In der Röntgenographie der hochpolymeren Kohlehydrate bringt J. C. Derksen auch schon die letzten Deutungsversuche von Frey-Wyssling über den Aufbau der nativen Zellulose, ferner die Vorgänge bei der Verkleisterung der Stärke und Alterungserscheinungen im Stärkekleister. Abweichungen vom Beer'schen Gesetz sind ein wichtiger Abschnitt im Beitrag von G. Kortüm über die Bestimmung von Absorptionsspektren, Raman-Spektren und Fluoreszenz. Ein Staudinger-Schüler (R. Mohr) bringt die spezifische Viskosität, ein Svedberg-Schüler (O. Lamm) die Bestimmung durch Ultrazentrifuge und Diffusion. In der Dielektrizitätsmessung von Proteinen lehnt Sv. Arrhenius die Auffassung von Maxwell-Wagner ab. Den Verfahren der Kryoskopie (D. Krüger), des osmotischen Drucks (G. V. Schulz), des Schmelzpunkts und der Sublimation (L. Kofler) reihen sich die neueren magnetischen Untersuchungen (E. Müller) an.

Der in diesem Heft beginnende Abschnitt B: Die Enzyme, I. Verfolgung der Katalyse wird eingeleitet durch die Nomographie von E. Brunius. p_H, Pufferungstechnik usw. bringt M. Steiner in seiner Herstellung und Prüfung der geeigneten Reaktionsbedingungen. Ihrer neuzeitlichen Bedeutung entsprechen die Redoxpotentiale von J. Lehmann. Wie falsch die Schlüsse aus der Wärmetönung waren, die noch vor einem Jahrzehnt üblich waren, schildert W. Franke. Die Berechnung der freien Energie biochemisch wichtiger Reaktionen schuf hier grundsätzlich Neues. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Einführung in die Elektrizitätslehre. Von R. W. Pohl. 5. verbesserte und ergänzte Auflage. VIII, 272 Seiten mit 497 Abbildungen, darunter 20 entlehnten. (Berlin 1940, Julius Springer.) Preis geb. RM 13.80.

An Hand einer Fülle von erläuternden Abbildungen und Versuchsanleitungen gibt der Verf. eine Einführung in die Elektrizitätslehre, deren vergangene Auflagen bereits dem Physikunterricht neue Wege gewiesen haben. Getreu dem Ausspruch, mit dem der Verf. dieses Werk beschließt: „Theorien kommen und gehen, Tatsachen bleiben", wird jede theoretische Spekulation vermieden. Besonders interessant ist die Stellungnahme des Verf. aus dieser Haltung heraus zu den experimentellen Grundlagen der Relativitätstheorie, die im letzten Abschnitt des Buches besprochen werden. Wer lebendig gestaltete Physik erleben will, in dessen Bibliothek dürfte keines der Pohl'schen Bücher fehlen. Es werden daher auch der fünften Auflage des Werkes noch weitere folgen müssen, um der Nachfrage aus dem ständig wachsenden Kreis seiner Freunde zu genügen.

H. Teichmann (Berlin/Dresden).

Physikalische Grundlagen der Meßtechnik in der Wärmewirtschaft. Von Siegfried Valentiner. VI, 127 Seiten mit 45 Abbildungen. (Braunschweig 1940, Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 8.50, geb. RM 10.—.

Das aus Vorlesungen hervorgegangene Bändchen stellt sich die Aufgabe, an Hand von praktischen Beispielen, die meist dem Arbeitsgebiet des Hüttenmanns entnommen sind, die Brücke von der physikalischen Grundlage zur praktischen Wärmewirtschaft zu schlagen. In einzelnen Abschnitten wird die Temperaturmessung, die Wärmeübertragung, das Verhalten der Gase und Dämpfe, die Strömung von Gasen und die Verbrennung behandelt.

Das Bändchen bietet dem Studenten und dem jungen Ingenieur eine gute Einführung für wärmetechnische Betriebsmessungen, für viele Aufgaben wird er natürlich zu Sonderwerken greifen müssen, auf die ihn reichliche Schrifttumsangaben verweisen. Im Abschnitt „Wärmeübertragung" ist neben der eingehend behandelten Strahlung die Wärmeübertragung durch Konvektion sehr kurz weggekommen. Im Abschnitt „Verbrennung" sollte der Bezugszustand der Gase einwandfrei gekennzeichnet werden. Die der Hütte entnommenen Formeln beziehen sich auf $nm^3 = {}^1/_{24}$ Mol, während die Formeln von Rosin und Fehling für den Bezugszustand 0°, 760 mm Hg ($1\ Nm^3 = {}^1/_{22{,}4}$ Mol) gelten. In beiden Fällen wird aber von m^3 gesprochen. W. Pauer (Dresden).

Die Photoelemente und ihre Anwendung. Von Dr. Bruno Lange-Berlin. 1. Teil: Entwicklung und physikalische Eigenschaften. 2. verb. Auflage. VI, 144 Seiten mit 104 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag Johann Ambr. Barth.) Preis kart. RM 9.60.

Die zweite Auflage des Lange'schen Buches über die Photoelemente ist im großen und ganzen ein unveränderter Abdruck der ersten Auflage. Die Verbesserungen beschränken sich auf Ergänzungen, die durch die Weiterentwicklung der Forschung geboten waren. Leider sind einige Schwächen des Buches, die bereits bei der Besprechung der ersten Auflage Anlaß

zur Kritik boten (Kolloid-Z. **74**, 249, 1936), mit in die neue Auflage übernommen worden. Davon abgesehen bietet das Buch einen vorzüglichen Überblick über die Entwicklung der Photoelemente, dessen Darstellung dadurch an Reiz gewinnt, daß der Verf. als einer der Wiederentdecker des Halbleiterphotoeffektes eine besonders genaue Kenntnis der historischen Zusammenhänge besitzt. Zusammen mit dem zweiten Teil, der den Anwendungen der Photoelemente gewidmet ist, ist das Lange'sche Werk ein wertvolles Handbuch für den Praktiker, der sich für Wesen und Verwendbarkeit der Photoelemente interessiert, um sie auf seinem Teilgebiet einzusetzen.

H. Teichmann (Berlin/Dresden).

Triäthanolamin und andere Äthanolamine, ihre Eigenschaften und vielseitige Verwendung. Von Emil J. Fischer, techn. Chemiker, Berlin. 2., stark erweit. Aufl. 148 S. (Berlin 1940, Allgemeiner Industrie-Verlag Knorre & Co., K. G.) Preis geb. RM 14.—.

Wenn nach wenigen Jahren eine Neuauflage einer Monographie über eine Gruppe chemischer Stoffe erscheint, so zeigt dies gleichzeitig, daß diese Stoffgruppe in der Technik weitgehend Beachtung gefunden hat, und auch, daß die Darstellung ihrer Eigenschaften und ihrer Verwendungsmöglichkeiten ihre Aufgabe erfüllt hat. Tatsächlich ist man überrascht, die Äthanolamine, insbesondere das Triäthanolamin, in den verschiedensten Industrien zu finden, als Emulgatoren (für Öle und Wachse aller Art), in ihren Seifen als Reinigungs- und Appreturmittel, ferner als Alterungs- und Verbesserungsmittel beim Kautschuk und auch als Lösungsmittel, z. B. für Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei der Gasreinigung. Der Verf. hat die Aufsätze und Patente über diese Stoffgruppe übersichtlich geordnet, indem er sie in zusammenfassenden Abschnitten wiedergibt, um die Patente nochmals aufzuführen. Eine Rezeptsammlung für alle möglichen Verwendungszwecke dieser Stoffe ist in der Neuauflage neu eingefügt.

Die Neuauflage stellt eine gelungene Arbeit dar und wird der behandelten Stoffgruppe neue Freunde gewinnen helfen. C. Walther (Hamburg).

Schmierstoffe und Maschinenschmierung. Von Dr.-Ing. habil. Erich Herwig Kadmer. VIII, 479 Seiten mit 99 Abbildungen. (Berlin 1940, Gebr. Borntträger.) Preis geh. RM 20.80, geb. 22.40.

Es wird der Versuch eines deutschen Chemikers vorgelegt, dieses schwierige Gebiet gemeinverständlich, aber auch so ausführlich darzustellen, daß man das wissenschaftliche Material bis zum heutigen Stand der Kenntnis kennenlernt. Dieser Versuch ist dem Verf. weitgehend gelungen und ist um so mehr zu begrüßen, als deutsche Bücher über dieses Gebiet nur vereinzelt vorliegen.

Als Einleitung wird die chemische Zusammensetzung der Mineralöle und dann die Herstellung der Mineralölschmieröle etwas summarisch, aber doch anschaulich und die letzten Entwicklungen aufzeigend, behandelt. Der erste Hauptteil befaßt sich mit den Kennzahlen der Schmierstoffe und ihrer Bedeutung, um dann die einzelnen Arten der Schmiermittel zu besprechen. Der zweite Hauptteil enthält Fragen der Schmierfähigkeit und Reibung sowie die eigentlichen Schmieraufgaben.

Für den Chemiker und Physiker treten besonders die vom Ref. wesentlich beeinflußten Fortschritte hervor, die gemacht wurden in der Erfassung der Viskositätseigenschaften (der Schmieröle) und deren Zusammenhang mit anderen physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Refraktion, Siedepunkt usw., sowie mit der chemischen Struktur der Kohlenwasserstoffgemische. Weitere Anregungen ließen sich finden über die Benetzung von Metallflächen (Adhäsion) durch Schmieröle, Oberflächenspannung usw.

Der Ingenieur wird aus der guten Übersicht über die Prüfung der Schmierstoffe in Ölprüfmaschinen, wobei der Verf. mehrfach aus eigenen Arbeiten berichten kann, Nutzen ziehen.

Zahlreiche Schrifttumshinweise regen zu einem weiteren Eindringen in das behandelte Gebiet an. Fast 100 Abbildungen (meist schematische Zeichnungen) erleichtern das Verständnis.

Viele von denen, die mit Schmiermitteln und Schmierfragen zu tun haben, werden dieses Buch begrüßen und viel benutzen. C. Walther (Hamburg).

Patent-Teil.

Berichte über Neuerungen auf dem Gebiete der Keramik.[1])

I. Feuerfeste Isoliersteine.

(Ein Überblick über im Jahre 1939 bekannt gewordene Patente.)

Von Dr. W. Funk (Meißen). (Eingegangen am 4. September 1940)

Seit etwas mehr als zehn Jahren ist man im Ofenbau dazu übergegangen, das Innere der für höhere Temperaturen bestimmten Industrieöfen mit Isolierschichten aus feuerfesten Sondermassen auszukleiden. Man benutzt hierzu einen neuen Typ feuerfester Baustoffe, den feuerfesten Isolierstein von porösem Gefüge. Er zeichnet sich aus durch geringe Wärmeübertragung und niedrige Wärmekapazität. Der Einbau von Schichten aus solchen Isoliersteinen gestattet es, die Wandstärke der Öfen geringer zu halten und damit den Ofenbau zu vereinfachen. Gleichzeitig wird der Wärmeverbrauch der Öfen kleiner, ihre Wirtschaftlichkeit also gesteigert.

Voraussetzung für die Verwendung poröser Isoliersteine ist, daß ihre mechanische Festigkeit und ihre Feuerfestigkeit bei den in Frage kommenden Temperaturen ausreichend groß sind. Durch zweckmäßige Auswahl der Roh- und Zusatzstoffe, die in jedem Falle

[1]) Angesichts der Vielseitigkeit der keramischen Industrie und der Vielartigkeit ihrer Erzeugnisse ist es nicht möglich, an Hand von Patentbeschreibungen einen geschlossenen Bericht über die Entwicklung des gesamten Gebietes der Keramik zu geben. Deshalb sollen sich diese Berichte im Interesse einer übersichtlichen und einheitlichen Darstellung auf einzelne Teilgebiete beschränken, und zwar vor allem auf solche, auf denen in der Berichtszeit beachtliche Neuerungsvorschläge gemacht worden sind.

zur Herstellung der Isoliersteine benutzt werden, hat man die Möglichkeit, sich den gestellten Anforderungen weitgehend anzupassen, so daß heute Isoliersteine nicht nur für Temperaturen von 1000—1100°, sondern auch für weit höhere Temperaturen, also etwa 1600—1700°, als Innenfutter zur Verfügung stehen und vor allem für gas- und elektrisch beheizte Öfen Anwendung finden. Für das vorhin zuerst genannte Temperaturgebiet um 1000° benutzt man Steine aus Kieselgur, für den Temperaturabschnitt um 1600° solche aus Sillimanit, während für die dazwischen liegenden Temperaturen hauptsächlich Steine aus Kaolin und Ton verwendet werden.

Im Jahre 1939 sind eine Anzahl patentierter Verfahren zur Herstellung feuerfester Isoliersteine bekannt geworden, über die hier berichtet werden soll.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die für die Herstellung poröser Isoliersteine in Betracht kommen, wurde von den Patentbeanspruchern besonders jene benutzt, bei der der rohen Steinmasse organische Stoffe zugemischt werden, die beim Erhitzen verbrennen und so dem Stein ein poröses Gefüge verleihen. Zu dieser Gruppe gehört zunächst das Verfahren von A. M. Harvey[2]), New York, der 15—20 Rtl. Ton mit 85—80 Rtl. eines körnigen verbrennbaren Stoffes, z. B. Kork, mit Wasser zu einer plastischen Masse verarbeitet und diese verformt, worauf die Formlinge in noch feuchtem Zustand allmählich von oben her erhitzt werden, bis die organischen Bestandteile herausgebrannt sind.

In ähnlicher Weise stellt die Babcock & Wilcox Co., New York[3]), feuerfeste Isoliersteine her, indem sie ein wasserhaltiges Gemisch aus Kaolin, Holzspänen und einem Bindemittel formt und die Formlinge in noch feuchtem Zustand brennt.

Nach dem Verfahren der Quigley Co., Inc., New York [übertragen von W. S. Quigley und J. G. Coutan][4]) werden feuerfeste poröse Steine folgendermaßen hergestellt: man zerkleinert amorphen Kaolinton, der möglichst frei von sauren Flußmitteln ist, auf kolloide Feinheit, mischt ihn mit trocknen kohle- oder zellulosehaltigen Stoffen und formt die mit Wasser angemachte Masse zu Steinen. Diese werden gebrannt, wobei sich der Kaolinton in Mullit umwandelt.

Nagelbare Leichtsteine erhält man nach X. Schedel, München[5]), dadurch, daß man Torfmull mit in Wasser gelöstem verseiftem Harz oder Pech behandelt und dann mit Ton mischt. Hierauf wird die Masse geformt, getrocknet und gebrannt.

Für die Verwendbarkeit und Haltbarkeit der feuerfesten Isoliersteine ist von Bedeutung, daß sie ein gleichmäßiges und genügend feinporiges Gefüge besitzen, weshalb neuere Herstellungsverfahren gerade auf die Erzielung dieser Eigenschaft besondere Rücksicht nehmen. Aus diesem Grunde setzt A. Mampaey, St. Mariaburg-Ekeren[6]), einer Masse aus geeignetem Ton ein Emulgierungsmittel zu, das die Entstehung vieler kleiner Hohlräume in der Masse bewirkt.

Auf ähnlicher Grundlage beruht das Verfahren von J. L. Mowschewitsch zur Herstellung sog. feuerfester Schaumschamottesteine[7]). Diese geschieht nicht dadurch, daß der aus 80 Proz. Schamotte vom Korndurchmesser 0,5 mm und 20 Proz. Ton bestehenden Steinmasse Stoffe zugesetzt werden, die nachträglich verbrannt werden, sondern durch Beimischen geringer Mengen von Schaumbildnern (Saponin, Kolophoniumseifen), wobei auch hier ein Zusatz von 2 bis 3 Proz. Kohle, Holzabfällen usw. zur besseren Entwässerung der Mischung bei der Vortrocknung und zur Vermeidung von Schichtenbildung empfehlenswert ist. Die Formlinge werden 45 Stdn. bei 70° getrocknet und dann bei 1320° gebrannt. Die gebrannten Erzeugnisse haben ein Vol.-Gew. von 0,58—0,85, eine Druckfestigkeit von 20—114 kg/qcm, eine Wärmeleitfähigkeit von 0,4—0,5 Cal/m/Grad/Stdn., eine Feuerfestigkeit bis zu 1690—1750° und beginnen ihre Form bei 1260° zu verlieren, wobei die Formänderung bei 1350° 0,5—0,6 Proz. beträgt.

J. A. van den Broeck, Frankreich[8]), stellt Wärmeisoliersteine aus einer Masse her, der sowohl ein poröser unverbrennlicher Stoff als auch ein organischer verbrennbarer Stoff einverleibt wird, indem er aus 13 Gtl. Kaolinmehl 100 Gtl. Kieselgur, 23 Gtl. Sägemehl, 1,6 Gtl. Kasseler Erde, 1,6 Gtl. einer Natriumhydroxydlösung von 36° Bé und 150—180 Gtl. Wasser eine plastische Masse bereitet, die verformt wird. Die Formlinge werden getrocknet und dann gebrannt.

Schließlich sei hier noch ein Verfahren der Carborundum Co. [übertragen von R. C. Benner und H. N. Baumann], Niagara Falls, N. Y.[9]), zur Herstellung einer feuerfesten Isoliermasse kurz beschrieben, das in der Art seiner Durchführung von den bisher erwähnten Verfahren gänzlich abweicht. Aus zwei Oxyden, z. B. aus MgO und SiO_2 oder aus MgO und Al_2O_3, bestehende Massen werden geschmolzen. Die Schmelze wird in dünnem Strahl ausgegossen und rechtwinklig gegen diesen unter hohem Druck Luft od. dgl. geblasen. Hierbei wird die geschmolzene Masse in Tropfen zerrissen, die, während sie durch die Luft geschleudert werden, erstarren und im Inneren ein zelliges Gefüge annehmen.

[2]) USA. P. 2127867.
[3]) Franz. P. 834121; Belg. P. 426591.
[4]) Can. P. 376100.
[5]) DRP. 665225 Kl. 80b.
[6]) Belg. P. 428340.
[7]) Nach Westnik Inshenerow i Technikow **1938**, Nr. 12, 763; vgl. Chem. Zbl. **1939** I, Nr. 26, 5026. Über die Erteilung eines Patents wird nichts mitgeteilt.
[8]) Franz. P. 833927.
[9]) USA. P. 2136096.

Berichtigung.

In der Arbeit von S. Hudemann „Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen", Kolloid-Z. **92**, 189, Heft 2 (1940), muß es in Tabelle VIb auf S. 198 heißen:

Aber:

7. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + (K. Z. 35′) 0,1 ccm S. A. + 0,5 ccm Th.	465	18,6
8. 0,5 ccm Fg. + 0.5 ccm 0,6 proz. Heparinlsg. + (K. Z. 35′) 0,1 ccm S. A. + 0,5 ccm Th.	∞	∞

Ferner ist das in den Spaltenüberschriften L. Z. und rel. L. Z. der Tab. V, S. 196, enthaltene *v* zu streichen.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der August-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Physikalisch-Chemisches Institut der Deutschen Karls-Universität, Prag II, Preslgasse 1.

Bauer, Dir. Dipl.-Ing. J., Leipzig W 31, Elisabethallee 34, Direktor der Leipziger Chromo- und Kunstdruck-Papierfabrik vorm. Gustav Najork, Aktiengesellschaft.

Tagesnachrichten

Berlin. Doz. Dr. phil. habil. G. R. Schultze, Berlin, wurde mit der Vertretung der freigewordenen Professur für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig unter Beurlaubung von seinen dienstlichen Verpflichtungen an der Universität Berlin beauftragt, als Nachfolger von Prof. Dr. R. S. Hilpert.

Braunschweig. Dr. H. Werner, an der Technischen Hochschule Braunschweig, wurde beauftragt, in der Fakultät Allgemeine Wissenschaft die Ana-

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

lytische Cehmie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dresden. Prof. Dr. R. Scholl, emerit. Prof. für Chemie der Technischen Hochschule Dresden, wurde anläßlich seines 75. Geburtstages vom Führer die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Königsberg. Doz. Dr. R. Ammon, Universität Königsberg, wurde zum außerplanm. Professor für Physiologische Chemie und Pathologische Chemie ernannt.

Laibach (Jugoslawien). Prof. Dr. M. Samec wurde zum auswärtigen Mitglied der Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Loeben. Prof. Dr. R. Müller, Ordinarius für Angewandte Chemie an der Montanistischen Hochschule Loeben, wurde in gleicher Diensteigenschaft an die Technische Hochschule Graz berufen.

München. A. o. Prof. Dr. H. Borchers an der Technischen Hochschule München wurde zum o. Prof. ernannt. Gleichzeitig wurde ihm der Lehrstuhl für Metallurgie und Metallkunde dortselbst übertragen.

Prag. Prof. Dr. K. Brass, Vorstand der Lehrkanzel für Chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule Prag, im Studienjahr 1938/39 Rektor an der Deutschen Technischen Hochschule, feierte am 4. Oktober seinen 60. Geburtstag.

Wien. Doz. Dr. techn. M. Niessner an der Technischen Hochschule Wien, wurde zum außerplanm. Professor für Chemische Technologie der Metalle ernannt.

Elektrochemisches Praktikum

Von

Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**

ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Dresden, i. R.

Mit einem Begleitwort von

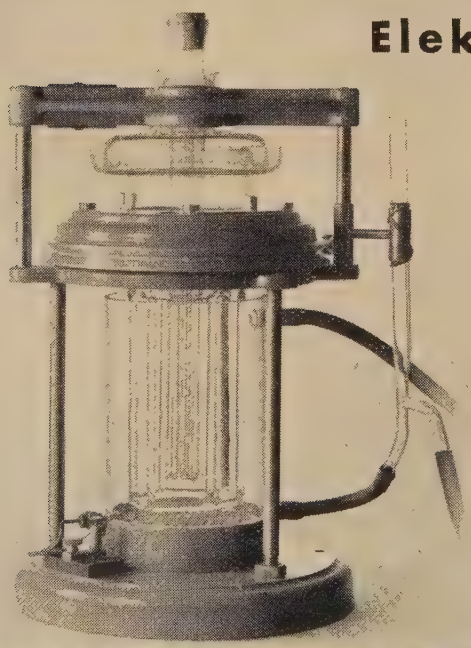
Dr. Dr.-Ing. e. h. **Fritz Foerster** †

Geheimer Hofrat, ord. Professor und Direktor des Anorganisch-chemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule, Dresden

5., veränderte Auflage

XVI, 276 Seiten, mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. (1940)
Preis in Leinen gebunden RM 10.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG



Elektroschnelldialysator

nach Prof. Brintzinger

Schnelle Entsalzung von allen biologischen Präparaten

Bitte Druckschriften 5025 und 5458 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Diesem Heft liegt Mitteilung Nr. 50 des Seemann Laboratoriums, Freiburg i. Br., bei.

Im Jahre 1888

stellte Dr. Krauch im Auftrag der Firma Merck auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Angewandte Chemie in Hannover den Antrag auf Einführung bestimmter Reinheitsgarantien für Reagenzien. Noch im gleichen Jahre veröffentlichte er die ersten Vorschriften hierzu in der Schrift „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit". Zugleich **führte die Firma Merck als erste nach diesen Vorschriften geprüfte garantiert reine Reagenzien ein.**

Reagenzien »Merck« sind weltbekannt durch ihre Zuverlässigkeit.

E. MERCK · DARMSTADT

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — G. E. Stechert & Co., New York — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1940 **„SCIENTIA"** 34 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter:
G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini - F. Severi
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.: sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der* «Scientia» in Mailand *ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

Soeben erschien in 2. veränderter und ergänzter Auflage:

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von Dr. **Hermann Ulich**
o. Prof. für physik. Chemie u. Leiter d. Instituts f. theoret. Hüttenkunde u. physik. Chemie d. Techn. Hochschule Aachen

Unter Mitarbeit von Dr. habil. **K. Cruse**
Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

XVI, 324 Seiten, mit 79 Abbildungen. (1940) Preis geb. RM 12.—

Das Ulich'sche Lehrbuch hat in allen interessierten Kreisen außerordentlich starken Anklang und guten Absatz gefunden, so daß die 1. Auflage schon nach kurzer Zeit vergriffen war.

Wenn auch in der 2. Auflage im großen und ganzen der bewährte Aufbau beibehalten wurde, so erfuhren doch die einzelnen Abschnitte eine sorgfältige Bearbeitung und Verbesserung, so daß auch dieses Lehrbuch gewiß in noch größerem Umfange als bisher sowohl bei Studierenden als auch bei Hochschullehrern Verbreitung finden wird.

Aus den Besprechungen der 1. Auflage:

Ulich hat sich bereits in früheren Werken als klarer, präziser und bei aller Kürze anschaulicher Darsteller erwiesen . . . Das Buch gehört unter die besten Werke, die von Lehrern und Forschern für Lernende geschrieben wurden. ***VDI-Zeitschrift***

Über den Inhalt kann man sagen, daß er in wirklich klaren Erläuterungen dem Studierenden die Grundlagen des Gebietes vermittelt. Bei aller Kürze bietet das Büchlein sehr viel, dabei ist Neues und Neuestes nicht vernachlässigt. Manches Überholte oder in den Hintergrund Getretene konnte ohne Schaden weggelassen werden. Der Student, der den Inhalt dieses Bändchens beherrscht, wird getrost ins Examen gehen können. ***Zeitschrift für Elektrochemie***

Alles in allem bleibt der Eindruck, daß das Buch von Ulich für „alle diejenigen, die physikalische Chemie als Hilfswissenschaft betreiben", eine ausgezeichnete Einführung darstellt. ***Zeitschrift für physikalische Chemie***

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Nitro-Zellstoff

Collodiumwolle

für Lackzwecke

Anerkannt gleiche Qualität wie Linters-Collodiumwolle • Seit Jahren in vielen Betrieben mit Erfolg eingeführt • Lieferung auch größerer Mengen sofort möglich.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

Autenrieth-Rojahn

Quantitative Chemische Analyse

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandt. Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches

z. Gebrauch in chem. u. pharmaz. Laboratorien

6., verbesserte Auflage

Von Dr. **C. A. Rojahn** †

weiland o. Prof. der Pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller**

Direktor der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena

XV, 256 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1939)

In Leinen geb. RM 11.—

In kurzem erscheint die 2. Auflage

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. **Wolfgang Langenbeck**

o. Prof. a. D. Universität Greifswald

XVI, 537 Seiten, mit 5 Abbildungen (1940)

In Leinen geb. RM 15.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H. LEIPZIG C 1

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro

Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für **Membranapparaturen**

Filtration · Elektrofiltration

Dialyse · Elektrodialyse

Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

ed in Stacks

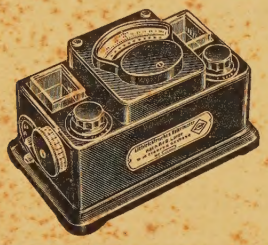
Reagenzien Feinchemikalien und wissenschaftliche Präparate

liefert seit 75 Jahren in größter Reinheit

Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz

Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

Louis Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

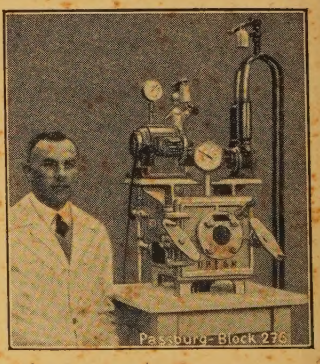
Emulgatoren

Verdampfer

Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Vakuum-Druck-Imprägnierer